ZUR KENNTNIS MESOIONISCHER 1.3.4-THIADIAZOLE UND 1.2.4-TRIAZOLE

Rainer Hamprecht

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546003_0003

ZUR KENNTNIS MESOIONISCHER 1.3.4-THIADIAZOLE UND 1.2.4-TRIAZOLE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Rainer Hamprecht

aus

Dresden

München

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. R. Grashey

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1971

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit, die in der Zeit von Mai 1968 bis Oktober 1970 im Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt wurde, ermöglichte mir in großzügiger Weise mein hochverehrter Lehrer

Herr Priv. Doz. Dr. Rudolf GRASHEY.

Ihm möchte ich für seine mannigfachen Anregungen und seine in jeder Hinsicht hilfreiche Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Dem Vorstand und dem stellvertretenden Vorstand des Instituts für Organische Chemie der Universität München, Herrn Professor Dr. Rolf HUISGEN und Herrn Professor Dr. Rudolf GOMPPER danke ich für vorzügliche Arbeitsbedingungen und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Fräulein M. BAUMANN für die Durchführung von Versuchen, Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ für die Ausführung der Analysen, sowie den Damen und Herren des Physikalischen Labors für die Aufnahme der Spektren.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Theoretischer Teil

A. Einleitung 1

B. Mesoionische 2-Imino-1.3.4-thiadiazole 8

I. Allgemeines 8

II. Darstellung mesoionischer 2-Arylsulfonylimino-1.3.4-thiadiazole aus Thiohydraziden 15

III. Darstellung mesoionischer 2-Acylimino-1.3.4-thiadiazole aus Thiohydraziden 21

IV. Darstellung mesoionischer 2-Imino-1.3.4-thiadiazole aus Hydraziden 26

V. Darstellung mesoionischer 2-Imino-1.3.4-thiadiazole aus Amidrazonen 28

VI. Darstellung isomerer mesoionischer Triazolthione und Thiadiazolimine 30

VII. Darstellung mesoionischer 2-Imino-1.3.4-thiadiazole durch 1.3-Dipolare Cycloaddition 38

C. Darstellung mesoionischer 1.2.4-Triazol-3-imine 40

D. Darstellung mesoionischer 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole 41

E. Umsetzungen der 2-Alkyl-dithiocarbazinsäure-methylester 44

F. Darstellung neuer mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-thione 47

G. Darstellung neuer mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-one 48

Experimenteller Teil

A. Darstellung der Ausgangsmaterialien 51

I. Subst. Hydrazide 51

II. Subst. Thiohydrazide 51

III. Dithiocarbazinsäureester 56

IV. Amidrazone 57

V. Isocyaniddichloride 58

VI. Isothiocyanate 59

VII. β,β-Dichlor-α-cyan-acrylsäure-methylester 60

Seite

VIII. Methylen-oxo-dithietan 60

IX. 1,3-Dipole 60

B. Mesoionische 1.2.4-Triazol-3-thione 60

I. Darstellung mesoionischer 1.2.4-Triazol-3-thione 60

II. Versuche zur Darstellung mesoionischer 4-Arylsulfonyl- und 4-Benzoyl-1.2.4-triazol-3-thione 67

C. Mesoionische 1.3.4-Thiazol-2-imine 69

I. Darstellung mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-imine 69

II. Versuche zur Darstellung des mesoionischen 5-Methyl-4-phenyl-1.3.4-thiadiazol-2-benzoylimins 85

D. Mesoionische 1.2.4-Triazol-3-imine 85

E. Mesoionische 2-(Cyano-methoxycarbonyl)-methylen-1.3.4-thiadiazole 86

F. Umsetzungen mit 2-Alkyl-dithiocarbazinsäure-methylestern 88

I. Mesoionische 5-Methylmercapto-1.3.4-thiadiazol-2-one 88

II. Mesoionische 5-Methylmercapto-1.3.4-thiadiazol-2-thione 89

III. 3-Methyl-1.3.4-thiadiazolin-2-thione 91

IV. Mesoionisches 4-Methyl-5-methylmercapto-2-(cyano-methoxy-carbonyl)-1.3.4-thiadiazol 93

G. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-thione 93

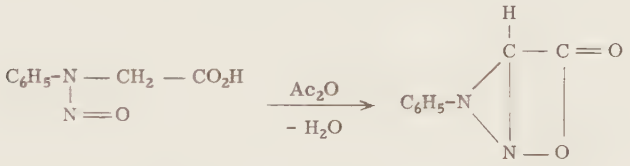
H. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-one 94

Zusammenfassung 96

Literaturverzeichnis 97

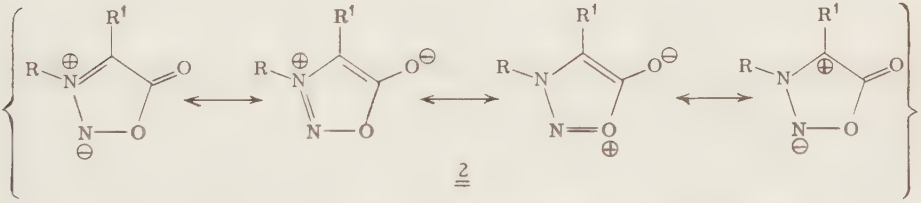
A. Einleitung

Fällt das Stichwort "Mesoionische Verbindungen", so denkt man zuerst an die Sydnone 2, obwohl diese - historisch gesehen - nicht zu den ältesten mesoionischen Heterocyclen zählen. Für die Entwicklung des Gesamtgebietes war jedoch die Lösung der mit den Sydnonen verknüpften strukturellen Probleme von entscheidender Bedeutung. EARL und MACKNEY [1] erhielten im Jahre 1935 bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf N-Nitroso-N-phenyl-glycin eine neutrale, kristalline Verbindung. Die Autoren schrieben dem Reaktionsprodukt, das nach dem Entdeckungsort Sydney benannt wurde, die bicyclische Struktur 1 zu:



1

Weitere Untersuchungen [2] zeigten bald die Allgemeingültigkeit dieses Reaktionsprinzips. BAKER [3] schlug 1949 einen fünfgliedrigen aromatischen Ring, der Eigenschaften und Reaktionen der Sydnone besser erklärt, als Strukturformel vor. Bei diesem Konstitutionsvorschlag versagt jedoch die "normale" Formelschreibweise; wir müssen uns daher dem wahren Bindungszustand des Systems in dipolaren und tetrapolaren Grenzstrukturen nähern:

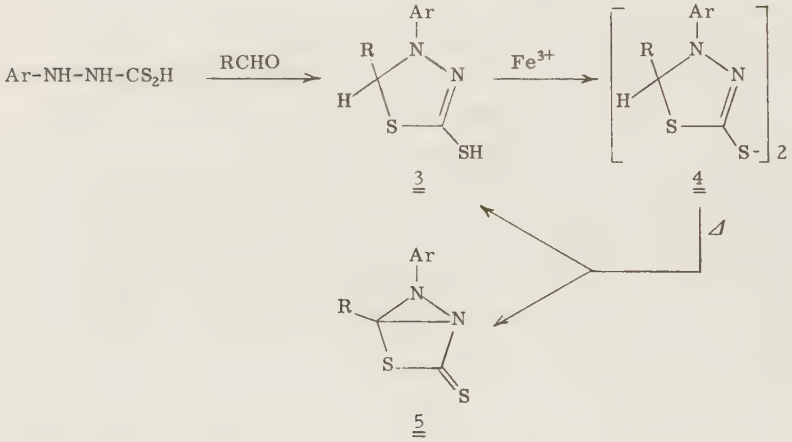


2

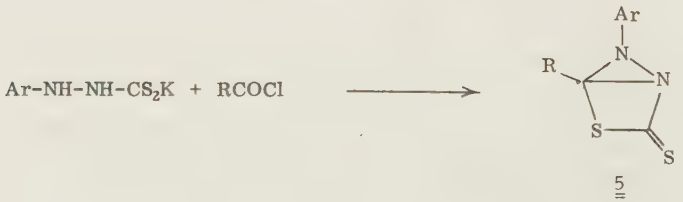
Sydnone und Sydnon-analoge Heterocyclen werden seit 1949 nach BAKER, OLLIS und POOLE [4] unter dem Sammelbegriff "Mesoionische Verbindungen" zusammengefaßt. Von den verschiedenen, in der Literatur verwendeten Symbolen und Nomenklaturvorschlägen soll im folgenden das von SIMPSON [5] eingeführte Symbol $\pm$ zusammen mit einer teilweise auch von OHTA und KATO [6] benutzten, vereinfachten Nomenklatur

verwendet werden. Diese gründet sich auf die normale Heterocyclen-Nomenklatur, unter Voranstellung des Adjektivs "mesoionisch". Sydnone werden danach als mesoionische 1.2.3-Oxadiazol-5-one bezeichnet.

Die ersten der heute zu den mesoionischen Ringsystemen zählenden Heterocyclen stellte M. BUSCH [7] 1895 dar, doch bedurfte es fast zwangsläufig noch einer längeren Entwicklung, um die mit dieser Verbindungsklasse verknüpften strukturellen Probleme in befriedigender Weise zu klären. Bei der Umsetzung von Aryl-dithiocarbazinsäuren mit Aldehyden erhielt BUSCH 2-Mercapto-4.5-dihydro-1.3.4-thiazole (3), die mit Fe^{3+} zu den entsprechenden Disulfiden 4 oxydiert werden konnten. Letztere disproportionieren beim Erwärmen in 3 und einen neuen Typ von Heterocyclen, die vom Autor als "Isodithiobiazoline" 5 bezeichnet wurden.

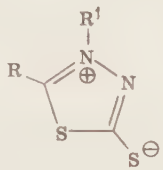


Eine weitere Synthese fand BUSCH [8] einige Jahre später (1899) in der Acylierung von Kalium-3-aryl-dithiocarbazinaten.

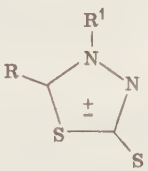


Seit 1903 bediente sich BUSCH [9] des Formelbildes 6 zur Beschreibung der nunmehr sog. "Endothio-thiobiazoline". Auch diese Formulierung erwies sich jedoch als revisionsbedürftig: A. SCHÖNBERG [10]

6



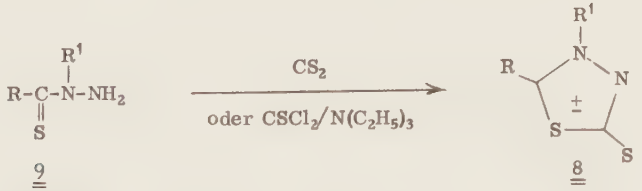
7



8

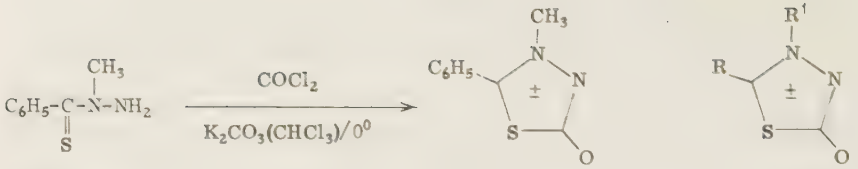
erkannte 1938 den zwitterionischen Charakter der Verbindungsklasse und trug diesem mit Formel 7 Rechnung, bis BAKER [11] diese 1.3.4-Thiadiazol-2-thione schließlich in die Gruppe der mesoionischen Verbindungen einordnete gemäß der heute üblichen, allgemeinen Formulierung 8. Die BUSCHschen Methoden sind zwar im allgemeinen relativ einfach durchzuführen, die Ausbeuten aber meistens sehr gering. Ein weiterer Nachteil der klassischen Verfahren besteht darin, daß sie ausschließlich die 4-aryl-substituierten Abkömmlinge zugänglich machen.

Einen sehr viel bequemeren Weg zur Darstellung der verschiedensten, auch 4-alkyl-substituierten, Thiadiazolthione 8 in hoher Ausbeute bietet die 1968 im Münchner Laboratorium [12] und - unabhängig voneinander - den amerikanischen Arbeitskreisen von KIER und SCOTT [13], sowie POTTS und SAPINO [14] gefundene Umsetzung 2-substituierter Thiohydrazide 9 mit Schwefelkohlenstoff oder Thiophosgen.



9 8

Jüngeren Datums ist die Synthese mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-one 10. LAZARIS [15] erhielt 1967 durch Umsetzung von Thiobenzoyl-methylhydrazin (9a) mit Phosgen den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse.

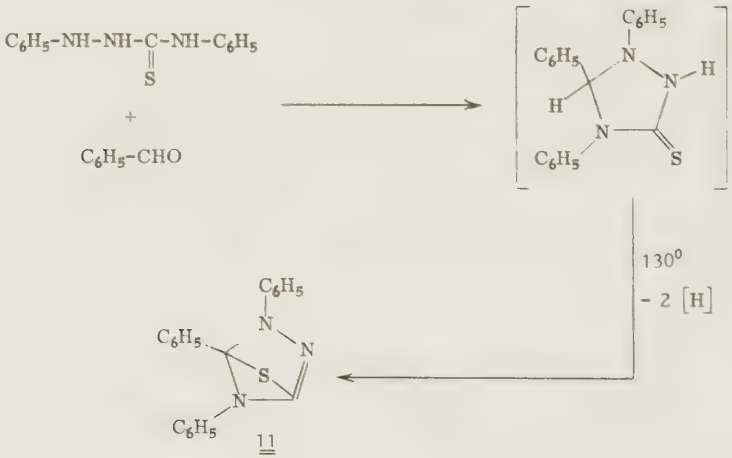


9a 10

Unabhängige Untersuchungen des Münchner Arbeitskreises [16], sowie von POTTS [14] et al., zeigten die Allgemeingültigkeit dieses Syntheseprinzips.

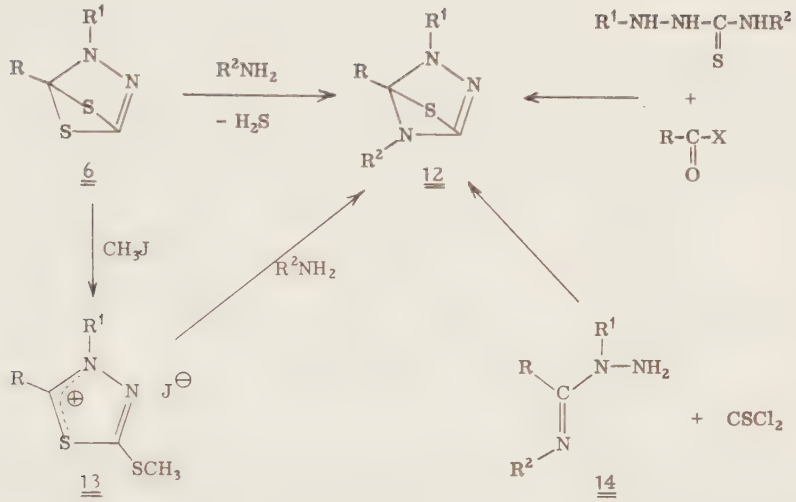
Ein weiteres - in heutiger Sicht - mesoionisches System entdeckte wiederum M. BUSCH [7] bereits vor 76 Jahren. Die klassischen Verfahren zur Darstellung mesoionischer 1.2.4-Triazol-3-thione seien hier kurz skizziert:

Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd entstand bei ca. 130° unter spontaner Dehydrierung die als "Triphenyl-endothio-triazolin" bezeichnete Verbindung 11.



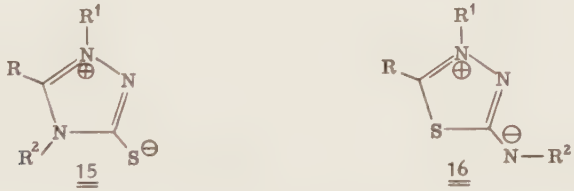
11

Auch durch Umsetzung von "Endothio-thiobiazolinen" 6 oder deren Methojodiden 13 mit primären Aminen [9] konnten diese "Endothio-triazoline" 12 erhalten werden.



Als recht verallgemeinerungsfähig erwies sich die Umsetzung 1.4-substituierter Thiosemicarbazide mit Acylierungsmitteln. Die Cyclisierung der Amidrazone 14 mit Thiophosgen brachte zwar gute Ausbeuten an 12, erlangte jedoch wegen der lange Zeit recht schwierigen Zugänglichkeit der Startkomponenten 14 keine größere Bedeutung.

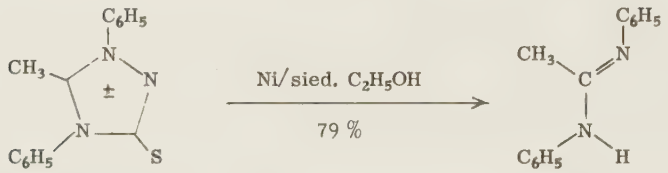
Die moderne Formulierung der Verbindungsklasse geht auch hier wieder auf A. SCHÖNBERG [10] (1938) zurück. Von einer endgültigen Klärung des Strukturproblems war man jedoch noch weit entfernt; während die BUSCHsche Formulierung 12 recht unverbindlich ist, mußte nun zwischen den beiden Möglichkeiten 15 und 16 unterschieden werden.



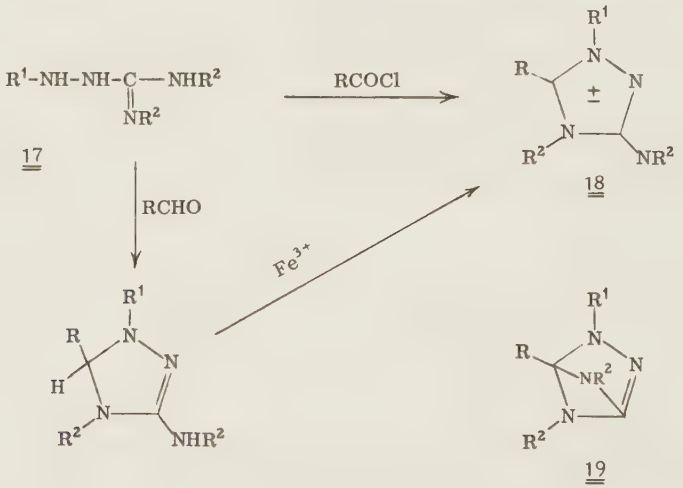
JENSEN und FRIEDINGER [17] konnten auf Grund von Dipolmoment-Messungen Struktur 15 wahrscheinlich machen. Auch EVANS und MILLIGAN [18] sowie OHTA und Mitarbeiter [19] schlossen aus den NMR-Spektren einer Reihe derartiger Verbindungen, daß die BUSCHschen "Endothiotriazoline" als mesoionische 1.2.4-Triazol-3-thione 15

zu formulieren sind. Experimentelle Befunde zu diesem Problem steuerten die Arbeitskreise von DUFFIN [20] und K.T. POTTS [21] bei.

Eine sehr einfache Bestätigung dieser Zuordnung ermöglichte auch der Abbau mit RANEY-Nickel in siedendem Äthanol [22,28]: Die Bildung N.N'-subst. Amidine durch reduktive Spaltung des Ringgerüstes ist nur mit 15, nicht aber mit 16 vereinbar.

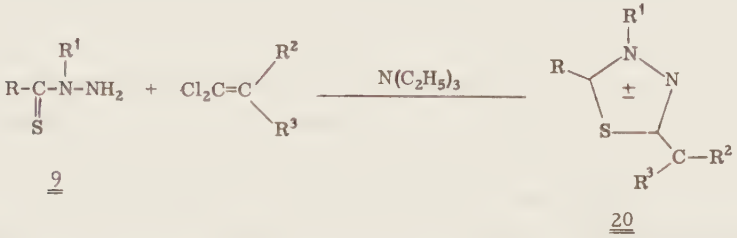


Entdecker der mesoionischen 3-Imino-1.2.4-triazole 18 war wiederum M. BUSCH [23]. Ihre Darstellung erfolgte durch acylierende Cyclisierung der subst. Aminoguanidine 17 oder deren Kondensation mit Aldehyden, gefolgt von Dehydrierung mit Fe^{3+}. Die Modifizierung des ursprünglichen Formelbildes 19 zu der heute geläufigen Formulierung 18 folgte den früher skizzierten Entwicklungslinien.



Von GRASHEY und BAUMANN [24] wurde erstmals gezeigt, daß an die Stelle exocyclisch gebundener Heteroatome in mesoionischen Verbindungen auch Kohlenstoff-Funktionen treten können. Eine ausreichende Stabilisierung der Systeme läßt sich leicht durch

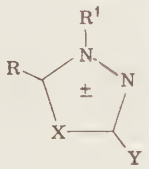
Bestückung des Methylen-Kohlenstoffatoms mit geeigneten, die negative Partialladung stabilisierenden Liganden, wie Nitril- oder Alkoxycarbonyl-Funktionen erreichen. Als Beispiel sei die Synthese mesoionischer 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole 20 [25] skizziert:



9 20

β.β-Dichlor-acrylsäure-Derivate vereinigen sich mit Thiohydraziden 9 in meist guten Ausbeuten zu den gewünschten Heterocyclen.

Alle hier bisher diskutierten mesoionischen Heterocyclen, mit Ausnahme der Sydnone, entsprechen dem allgemeinen Schema 21.



21

X = Y = S:		8
X = S;	Y = O:	10
X = S;	Y = NR^2:	16
X = NR^2;	Y = NR^3:	18
X = S;	Y = CR^2R^3:	20

Hauptziel vorliegender Arbeit war die Synthese mesoionischer Thiadiazolimine 16, deren Problematik auf S. 5 im Zusammenhang mit der formelmäßigen Entwicklung der BUSCHschen "Endothiotriazoline" schon kurz diskutiert wurde. Darüber hinaus sollten durch Variation der Reste R (R = Alkyl-, Aryl-, CH_3S-) und R^1 (R^1 = Alkyl-, Aryl-) neue Abkömmlinge der Thiadiazolthione 8, Thiadiazolone 10, Triazolimine 18 und Methylen-thiadiazole 20 dargestellt bzw. neue Synthesewege erschlossen werden.

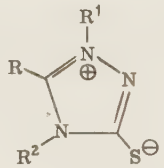
Mesoionische 2-Imino-1.3.4-thiazole

I. Allgemeines

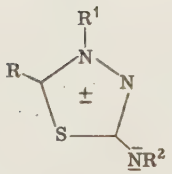
Wie vorstehend diskutiert, erwiesen sich die klassischen BUSCHschen "Endothiotriazoline" als mesoionische 1.2.4-Triazol-3-thione 15. Die isomeren 1.3.4-Thiadiazol-2-imine 16 blieben unbekannt. Noch nicht definitiv geklärt ist lediglich die Struktur der gleichfalls von BUSCH beschriebenen [26], durch Kondensation von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Benzaldehyd in Gegenwart von HCl und anschließende Deprotonierung erhaltenen, extrem labilen "Roten Base", die sehr leicht in das mesoionische Triphenyl-triazolthion 11 übergeht. Die Konstitution des von FROMM [27] beschriebenen "Dibenzoyl-anhydro-1-phenyl-thiosemicarbazids" wird S. 24 diskutiert.

Um den Überblick zu erleichtern, seien im folgenden allgemeine Prinzipien der Darstellung mesoionischer Thiadiazolimine, sowie deren wichtigste Eigenschaften kurz skizziert. Eine eingehendere Diskussion bleibt späteren Abschnitten vorbehalten.

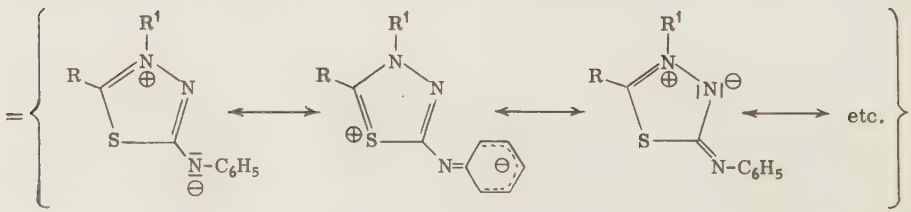
Bei allen bis jetzt bekannten Triazolthionen 15 handelt es sich um 4-Alkyl- oder -Aryl-Abkömmlinge. Bei den isomeren Thiadiazoliminen 16 ist eine beträchtliche negative Partialladung am exocyclischen Stickstoff zu erwarten.



15

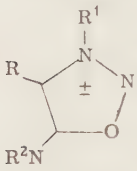


16



Ein entscheidender Grund für das Fehlschlagen aller Versuche, 2-alkyl- oder aryl-substituierte Thiadiazolimine in Substanz darzustellen, dürfte wohl in der ungenügenden Stabilisierung des exocyclischen Iminsystems zu suchen sein. Die Einführung mesomer und / oder induktiv elektronenanziehender Substituenten wie Arylsulfonyl-, Acyl- oder p-Nitrophenyl-Funktionen am 2-Imino-Stickstoff ließ daher auf stabile Thiadiazolimine hoffen.

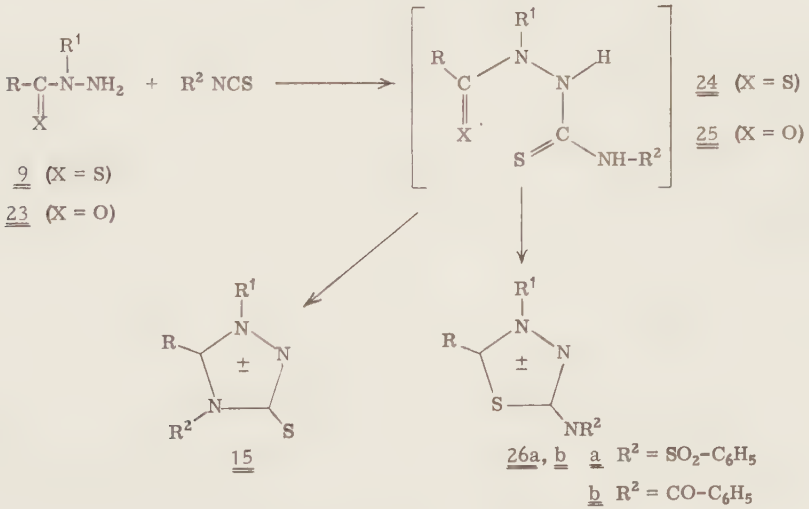
Unterstützung fand dieser Gedankengang durch die Darstellung eines analogen meso-



22

ionischen Systems: die Sydnonimine 22 [6] sind nur dann beständig, wenn der basische Charakter des exocyclischen Stickstoffs durch Salzbildung mit Mineralsäuren oder geeignete Substituenten wie Arylsulfonyl- oder Acylfunktionen vermindert ist.

Den schlagenden Beweis für die Richtigkeit dieser These lieferte die Umsetzung von Thiohydraziden 9 oder Carbonsäure-hydraziden 23 mit Senfölen. Hierbei werden die Zwischenstufen 24/25 gebildet, die sich beim Arbeiten mit Carbonsäure-hydraziden 23 meist sogar isolieren lassen.



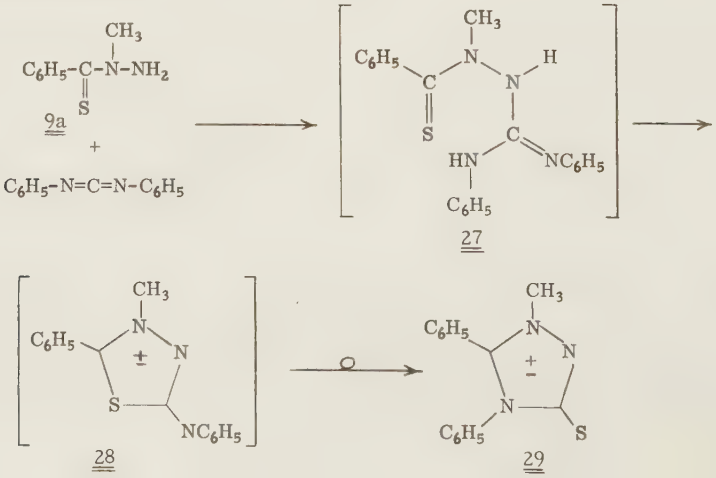
Der weitere Reaktionsverlauf wird vollkommen von der Natur des Liganden R^2 am N^4 des Thiosemicarbazids 24/25 beherrscht. Handelt es sich bei R^2 um Alkyl- oder Aryl-Substituenten, so entstehen Triazolthione 15, eine Methode [28], die sich durch meist

leichte Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien und gute Ausbeuten auszeichnet. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß auf diesem Weg auch 1-alkyl-substituierte 1.2.4-Triazol-3-thione 15 bequem darzustellen sind.

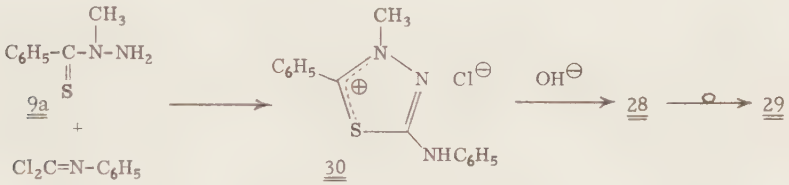
Auf der anderen Seite nimmt auch die Cyclisierung der N^4-Arylsulfonyl- oder Acyl-thiosemicarbazide 24/25 einen einheitlichen Verlauf. Zwei Effekte werden hierbei wirksam: Die Nucleophilie des Thiosemicarbazid-Stickstoffs in 24/25 wird erheblich geschwächt, der Ringschluß über den stärker nucleophilen Schwefel zu mesoionischen Thiadiazoliminen 26a und 26b stark begünstigt; zum andern wird auf induktivem Weg und durch Delokalisierung der am Iminstickstoff auftretenden negativen Partialladung eine Stabilisierung des Ringsystems herbeigeführt. Der Reaktionsweg ist damit vorgezeichnet: die Umsetzung von Thiohydraziden 9 oder Carbonsäurehydraziden 23 mit geeigneten Senfölen (Benzolsulfonyl-, Tosyl-, Benzoyl- oder Acetylsenföl) ergibt mesoionische Thiadiazolimine 26a und b.

Wie wichtig diese Delokalisierung der negativen Partialladung ist, geht auch aus den folgenden Umsetzungen hervor, die zwangsläufig zu 2-Iminothiazolen 16 hätten führen müssen. In beiden Fällen wich die Reaktion jedoch aus:

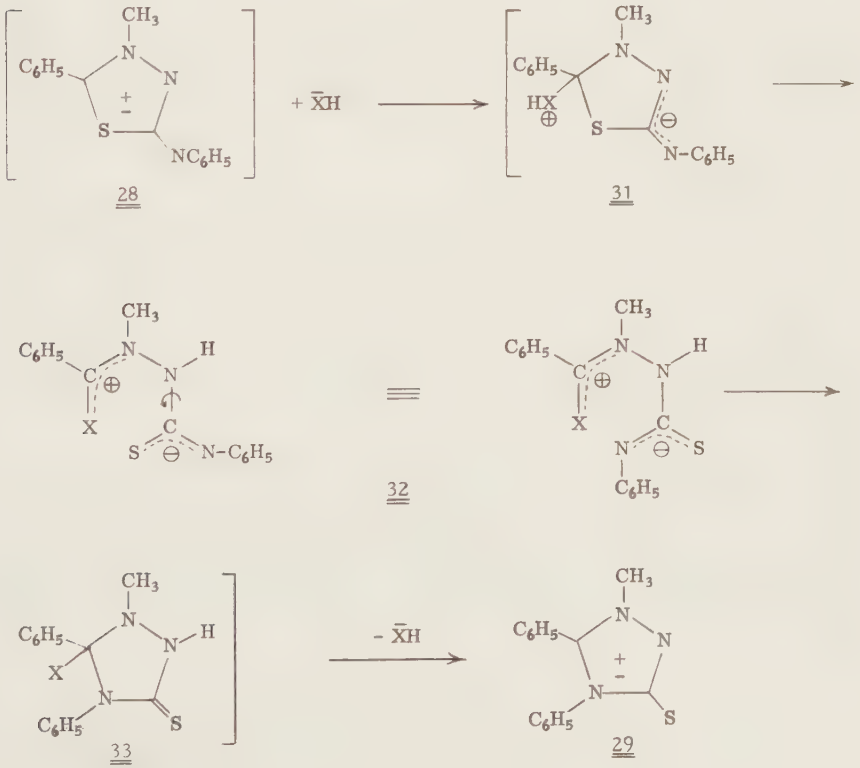
Bei der Einwirkung von Diphenylcarbodiimid auf Thiobenzoyl-methylhydrazin 9a in siedendem Benzol wird die 24 entsprechende Thioacyl-aminoguanidin-Zwischenstufe 27 durchlaufen; deren Cyclisierung ließ das Thiadiazolimin 28 erwarten, das jedoch nicht gefaßt werden konnte. Mangels genügender Stabilisierung durch die Phenylgruppe am Iminstickstoff lagert sich 28 offenbar in das Triazolthion 29 um, das mit 30proz. Ausbeute gefaßt wurde.



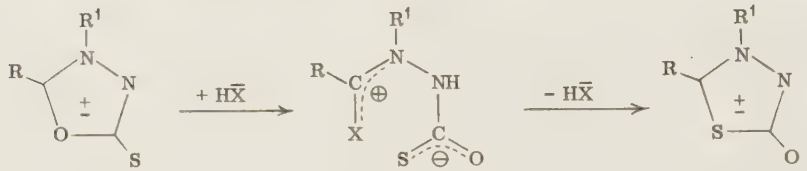
Den gleichen Umlagerungstyp beobachtet man auch [28] bei der Deprotonierung von 2-Arylamino-1.3.4-thiadiazolium-salzen. So lieferte z.B. die Umsetzung von 30, aus der Reaktion von Methylthiobenzhydrazid (9a) mit Phenyl-isocyaniddichlorid hervorgehend, mit verschiedenen Basen stets in hoher Ausbeute das Triazolthion 29 an Stelle des zu erwartenden Thiadiazolimins 28.



Als Mechanismus dieser Umlagerung nehmen wir den nucleophilen Angriff einer Base $\bar{X}H$ am C^5 des Thiadiazolimins an:



Das Primärprodukt 31 erleidet Ringöffnung unter Bildung von 32, das nach Drehung um die N^2-C^3-Achse den Ring zu 33 schließt. Abgabe des nucleophilen Katalysators liefert das Umlagerungsprodukt 29. Ein ähnlicher Mechanismus dürfte für die Umlagerung [29,30] mesoionischer Oxadiazolthione 34 zu Thiadiazolonen 10 verantwortlich sein.

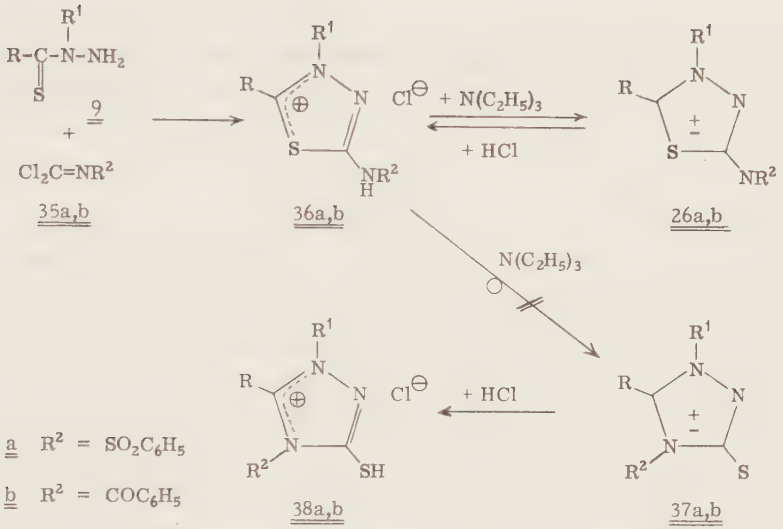


34 10

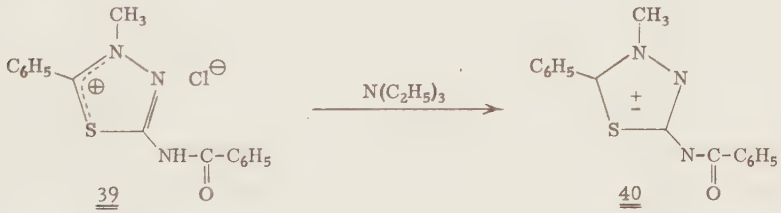
Die vorstehend geschilderte, leichte Umlagerung mesoionischer N-Aryl-thiadiazolimine vom Typ 28 wirft die Frage auf, ob auch bei dem auf S. 9 diskutierten Ringschluß der 4-Alkyl- und 4-Aryl-thiosemicarbazide 24 bzw. 25 primär Cyclisierung unter Einbeziehung der Schwefelfunktion zum Ringgerüst des Thiadiazolimins erfolgt, während durch die sich rasch anschließende Umlagerung zum Triazolthion 15 dessen direkte Bildung vorgetäuscht wird. Diese mechanistische Alternative kann derzeit nicht ausgeschlossen werden.

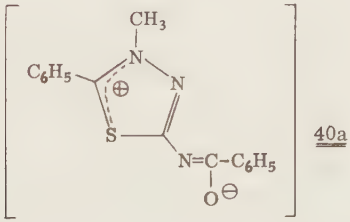
Auch bei der Deprotonierung der Thiadiazoliumsalze zeigt die Einführung elektronenziehender Substituenten den erwarteten Erfolg: Die Umsetzung von Thiohydraziden mit Benzolsulfonylisonitril-dichlorid (35a) und Benzoylisonitril-dichlorid (35b) ergibt die Aminothiazoliumsalze 36a und b, die sich zu den freien Basen 26a und b deprotonieren lassen. Diese sind identisch mit den aus (Thio-) Hydraziden und den entsprechenden Isothiocyanaten (S. 9) gewonnenen Präparaten.

Das Ausbleiben einer Umlagerung bei dieser Deprotonierung ließ sich sehr leicht dartun: Reprotonierung mit konz. Salzsäure lieferte in hohen Ausbeuten die Thiadiazoliumsalze 36a und b zurück; die erneute Protonierung der potentiellen Umlagerungsprodukte 37a und b müßte dagegen zu den Mercapto-triazoliumsalzen 38a/38b führen.



Ein sehr wichtiger Beweis für das Vorliegen des Thiadiazoliminsystems folgt aus den IR-Spektren des Benzoylamino-thiadiazolium-chlorids 39 und des 2-Benzoylimino-thiadiazols 40 :

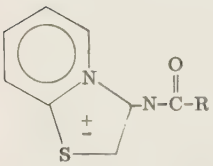




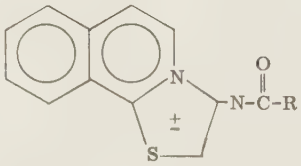
Während das Salz 39 eine normale Säureamidbande bei 1660 cm^{-1} zeigt, scheint in der freien Base 40 die Carbonylbande zu fehlen (Absorption unterhalb 1550 cm^{-1}).

Diese starke bathochrome Verschiebung ist nur mit dem Thiadiazolimin-system vereinbar und deutet auf ein großes Gewicht der mesomeren Grenzformel 40a, in der formal eine CO-Einfachbindung vorliegt und der Sauerstoff zum Träger der negativen Ladung geworden ist. Eine Hydrolyse kann nicht für das "Verschwinden" der Carbonylabsorption verantwortlich sein, da die Reprotonierung mit konz. Salzsäure das Benzoylamino-thiadiazoliumsalz 39 unverändert zurückliefert.

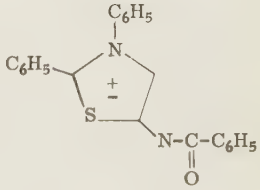
Eine ähnliche Verschiebung der CO-Frequenz findet man auch bei den mesoionischen Pyrido- 41 und Isochinolino-thiazol-N-acyliminen 42 [31]. Bei dem mit 26b isoelektronischen 5-Acyliminothiazol 43 [28] liegt die Carbonyl-Absorptionsbande unterhalb 1560 cm^{-1}, im Hydrochlorid aber wiederum bei 1650 cm^{-1}.



41



42



43

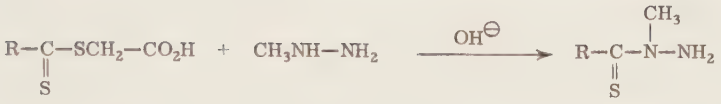
Zusätzliche Beweise für die Thiadiazoliminstruktur der neu gewonnenen Verbindungen werden in den folgenden Kapiteln im Rahmen einer eingehenderen Diskussion dargelegt.

Da bei vielen Synthesen mesoionischer Thiadiazolimine 16 und Triazolthione 15 Thiohydrazide 9 als Ausgangsmaterial dienen, sei hier deren Darstellung kurz skizziert.

Thioformylmethylhydrazin 9b wird bei der Einwirkung von Methylhydrazin auf Thionameisensäureäthylester [32] in 44proz. Ausbeute erhalten.

9b

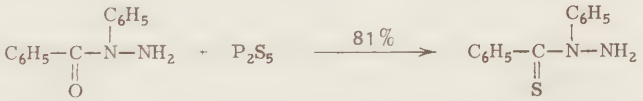
Die Methylthiohydrazide 9a und 9c-e lassen sich bequem durch Umsetzung der entsprechenden Dithio-carboxymethylester 44 mit Methylhydrazin gewinnen:



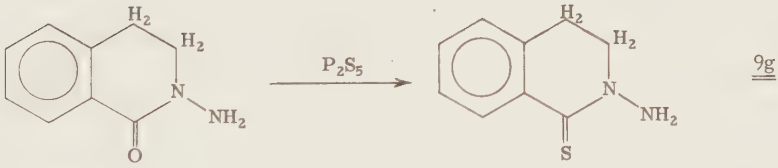
44 9a,c-e

a	R = C_6H_5	90 %
c	R = p-$N(CH_3)_2$-C_6H_4	88 %
d	R = p-Cl-C_6H_4	85 %
e	R = CH_3	82 %

Zur Darstellung der 2-Aryl-Abkömmlinge ist dieses Verfahren nicht geeignet, da aus sterischen und elektronischen Gründen hier nur die 3-Aryl-thiohydrazide gebildet werden. Als Methode der Wahl bewährte sich dagegen die Schwefelung der entsprechenden Hydrazide mit Phosphorpentasulfid:



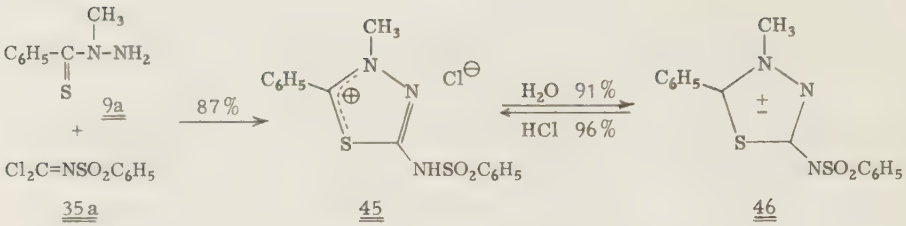
9f



9g

II. Darstellung mesoionischer 2-Arylsulfonylimino-1.3.4-thiadiazole aus Thiohydraziden

Wie eingangs bereits kurz erwähnt, setzt sich Thiobenzoyl-methylhydrazin 9a mit Benzolsulfonyl-isonitrildichlorid 35a unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zum Aminothiadiazolium-chlorid 45 (87 %) um, das schon durch Wasser zur freien Base 46 (91 %) deprotoniert wird.



Einen weiteren Zugang zu Thiadiazoliminen 26a eröffnete die Reaktion 2-substituierter Thiohydrazide 9 mit Senfölen.

Wie eingangs (S. 9) geschildert, entscheidet letzten Endes der Substituent R^2 des Senföls R^2-NCS darüber, ob das Triazolthion- oder das Thiadiazolimin-System gebildet wird. Über die nicht isolierbare Zwischenstufe des 1-Thioacyl-thiosemicarbazids 24 gelangt man mit Phenylsenföl zum Triazolthion 15 (R^2=C_6H_5), mit Benzolsulfonyl-isothiocyanat oder Tosyl-isothiocyanat zu den Thiadiazoliminen 46 bis 49. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

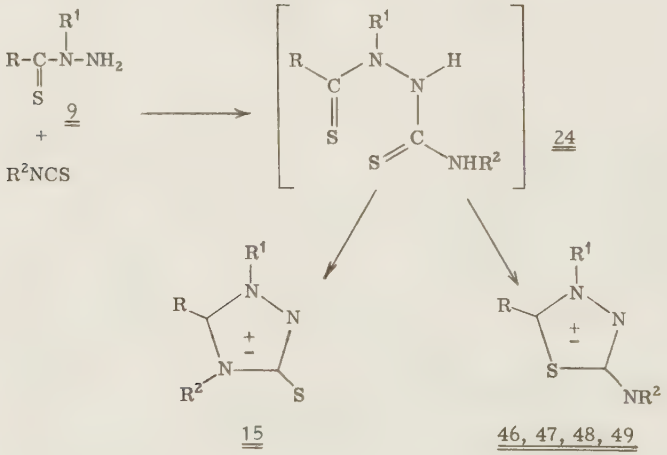
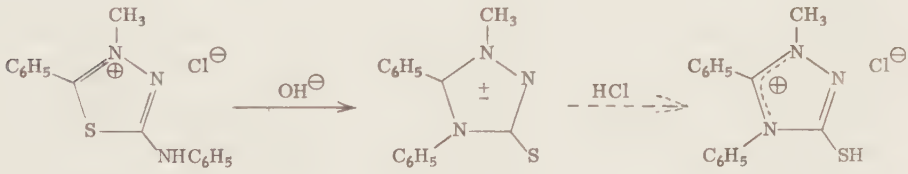


Tabelle 1 Mesoionische Thiadiazolimine aus Thiohydraziden und Isothiocyanaten

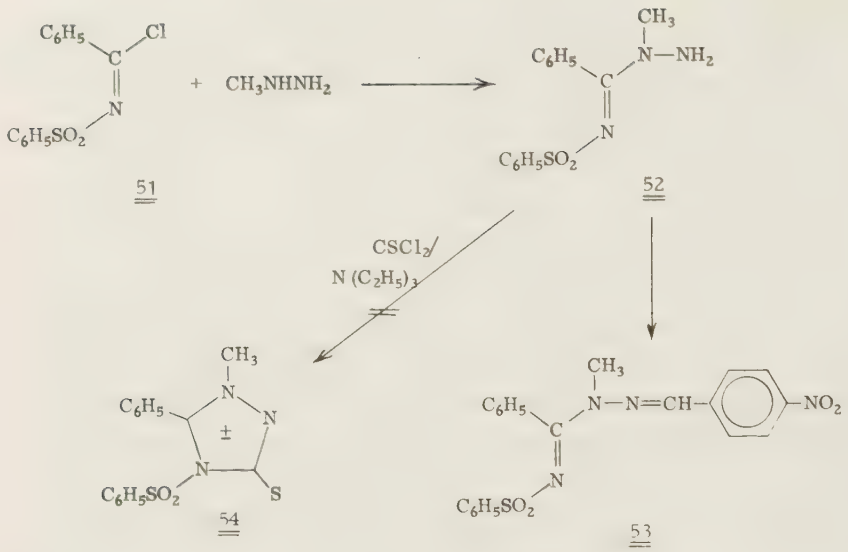
R	R^1	R^2	% Ausbeute	Formel
C_6H_5	CH_3	$C_6H_5SO_2$	96	46
C_6H_5	CH_3	Tosyl	91	47
C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5SO_2$	78	48
C_6H_5	C_6H_5	Tosyl	90	49

Beweisend für die Thiadiazolimin-Struktur 46 ist die Reprotonierung mit konz. Salzsäure, die 45 in fast quantitativer Ausbeute zurückliefert und damit eine Umlagerung ausschließt. Mesoionische Triazolthione dagegen, wie z.B. das aus dem Thiadiazoliumchlorid 30 durch Deprotonierung und Umlagerung erhältliche 1-Methyl-4.5-diphenyl-1.2.4-triazol-3-thion (29) lassen sich mangels genügender Basizität mit konz. Salzsäure kaum mehr protonieren; die Reprotonierung würde außerdem nicht das Aminothiodiazoliumchlorid 30 ergeben, sondern die von POTTS [21] beschriebenen Mercaptotriazoliumsalze, hier 50.



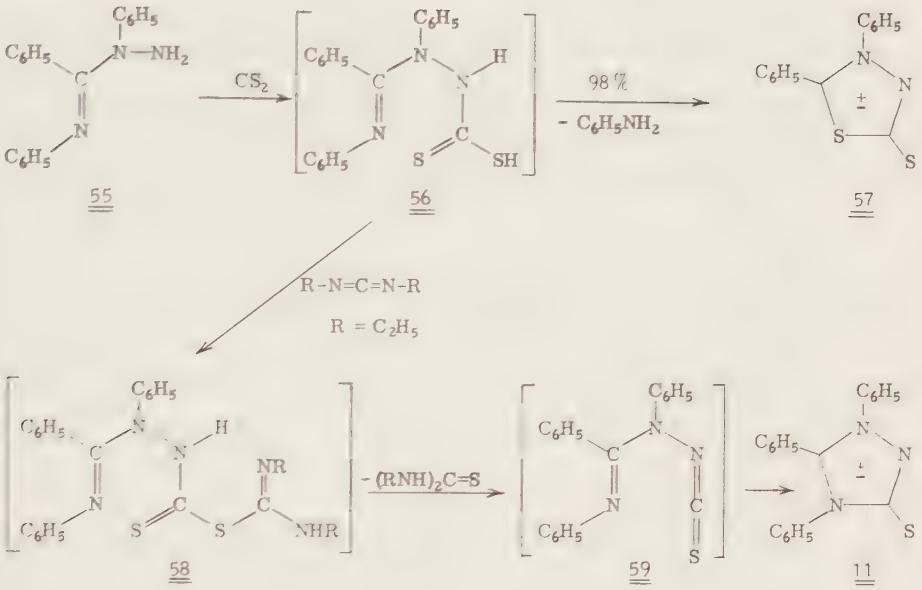
30 29 50

Zum eindeutigen Strukturbeweis fehlte jedoch noch die Darstellung des isomeren Triazolthions 54. Einen geeigneten Syntheseweg vermuteten wir in der Umsetzung des N^2-Methyl-N^3-benzolsulfonyl-benzamidrazons (52) mit Thiophosgen. Das kristalline Amidrazon 52 war durch Reaktion von N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid (51) mit Methylhydrazin in 80proz. Ausbeute zugänglich. Als N^2.N^3-substituiertes Amidrazon setzte sich 52 mit p-Nitrobenzaldehyd glatt (77%) zum Arylidenabkömmling 53 um. Dagegen ließ sich die Synthese von 54 aus 52 und Thiophosgen in Gegenwart von Triäthylamin nicht erzwingen: man isolierte nur ein nicht kristallisierbares Öl.



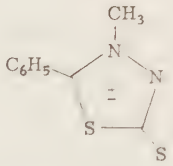
Eine weitere Synthesemöglichkeit für 54 sollte die Reaktion des Benzolsulfonylbenzamidrazons 52 mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Carbodiimiden bieten. Untersuchungen des Münchner Arbeitskreises [22,28], die jüngst auch von LAZARIS [33] bestätigt wurden, zeigten, daß sich $N^2.N^3$-substituierte Amidrazone, z.B. 55, mit Schwefelkohlenstoff in ausgezeichneter Ausbeute unter Eliminierung der N^3-Funktion des Amidrazons zu mesoionischen Thiadiazol-thionen, hier 57, umsetzen. Die Durchführung der Reaktionsfolge in Gegenwart aliphatischer Carbodiimide lieferte dagegen gute Ausbeuten an mesoionischen Triazolthionen, z.B. 88% 11.

In Analogie zu Befunden von JOCHIMS [34], der in der Reaktion primärer Amine mit Schwefelkohlenstoff/Dicyclohexylcarbodiimid einen bequemen Weg zur Gewinnung aromatischer Isothiocyanate auffand, vermuten wir für die Bildung von 11 einen Ablauf über die Zwischenstufen 56, 58 und 59.



55 56 57 58 59 11

Leider ließ sich jedoch auch diese Reaktionsfolge nicht auf das N^2-Methyl-N^3-benzolsulfonyl-benzamidrazon (52) übertragen: die Umsetzung mit Kohlendisulfid lieferte trotz Zusatzes von Diäthyl-carbodiimid nur 15% des mesoionischen Thiadiazolthions 60. Eine Erklärung dafür bietet die stark verringerte Nucleophilie der Aminfunktion $C_6H_5SO_2$-N=, die hier offensichtlich noch vor Eingreifen des Carbodiimids, zumindest in merklichem Ausmaß von der stärker nucleophilen Schwefelfunktion verdrängt wird.

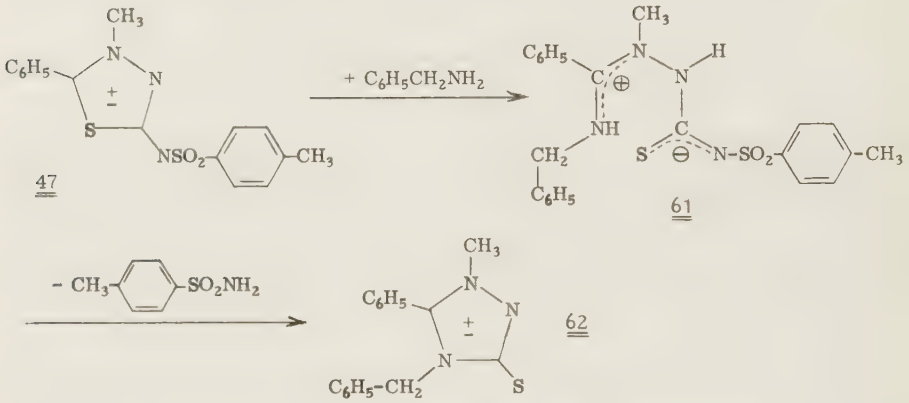


60

In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich mesoionische Triazolthione 15 und Thiadiazolimine 16 sehr charakteristisch voneinander. Triazolthione lassen sich z.B. mit RANEY-Nickel glatt reduktiv spalten, wie S. 6 kurz geschildert wurde. Das Thiadiazolimin 46 erwies sich auch bei mehrstündigem Kochen mit überschüssigem RANEY-Nickel in Äthanol als weitgehend stabil. Das Ausgangsmaterial wurde in 78proz. Ausbeute zurückgewonnen; durch Zusatz von Phenylsenföl konnte kein Spaltprodukt abgefangen werden.

Auf die verschiedene Basizität der Triazolthione 15 und Thiadiazolimine 26a, die sich im Verhalten gegenüber konz. Salzsäure zeigt, wurde bereits hingewiesen.

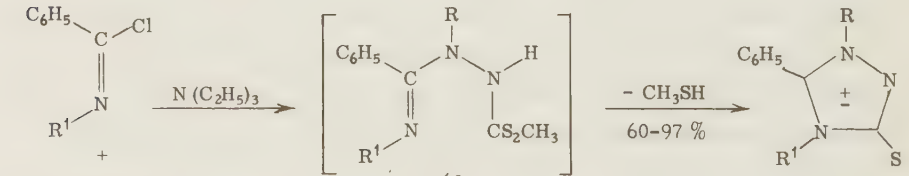
Mit Benzylamin bei 100° lieferte das N-Tosyl-thiadiazolimin 47 52 % des Triazolthions 62: einem Angriff des nucleophilen Agens in Stellung 5 dürfte Ringöffnung zu 61 und Recyclisierung unter Eliminierung von Toluolsulfonsäure-amid folgen.



47 61 62

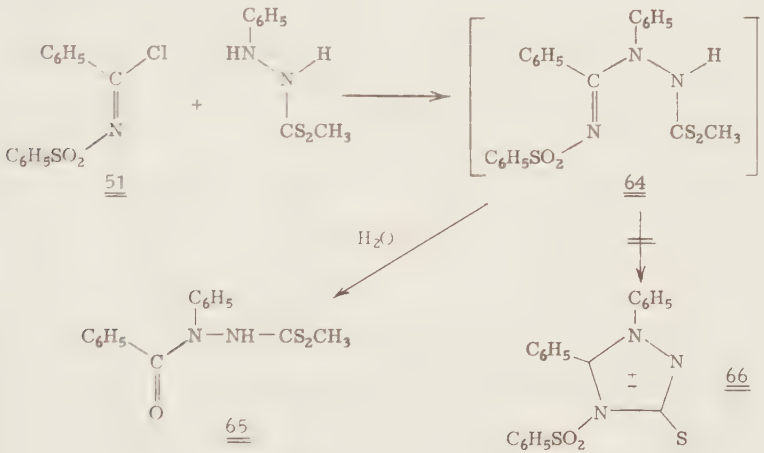
Kein Erfolg beschieden war Versuchen zur Synthese des mit 48 isomeren 4-Benzolsulfonyl-triazolthions 66:

Untersuchungen im Münchner Laboratorium [28] hatten gezeigt, daß sich eine Reihe mesoionischer Triazolthione bequem durch Umsetzung von Imidchloriden mit 3-substituierten Dithiocarbazinsäure-methylestern bereiten läßt. Über die Amidrazon-Zwischenstufe 63, die gelegentlich in Substanz isoliert werden kann, gelangt man unter Eliminierung von Methylmercaptan glatt mit hoher Ergiebigkeit zu den Triazolthion-Abkömmlingen.



$R\text{-}NHNHCS_2CH_3$ 63

Bei der analogen Umsetzung von N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid mit 3-Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester wurde der 3-Benzoyl-3-phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester (65) als einziges definiertes Reaktionsprodukt gefaßt. Die geringe Nucleophilie der Sulfonyliminofunktion verhindert auf der Stufe des Amidrazon-Abkömmlings 64 offensichtlich eine Cyclisierung. Als Konkurrenzreaktion kommt es allmählich zur Hydrolyse und damit zur Bildung von 65.



III. Darstellung mesoionischer 2-Acylimino-1.3.4-thiadiazole aus Thiohydraziden

Benzoyl-isonitrildichlorid (35b) geht mit Thiohydraziden 9 die gleiche Reaktion ein wie die entsprechende Sulfonylverbindung; auch hier zeichnet sich das Verfahren durch sehr gute Ausbeuten aus. Ein gradueller Unterschied tut sich bei der Deprotonierung der 2-Amino-thiadiazolium-chloride kund: Während die Sulfonylderivate schon durch Wasser deprotoniert werden, sind bei den Benzoyl-Abkömmlingen stärkere Basen erforderlich.

Beweisend für Strukturen 40, 69 und 70 sind außer der mit ausgezeichneten Ausbeuten verlaufenden Reprotonierung zu den Acylamino-thiadiazolium-salzen auch, wie bereits S. 13 diskutiert, die IR-Spektren. Während die Carbonyl-absorption bei den Thiadiazolium-salzen im normalen Säureamid-Bereich bei etwa 1660/cm beobachtet wird, erscheint die entsprechende Absorption in den "freien" Heterocyclen 40, 69 und 70 erst unterhalb 1550/cm.

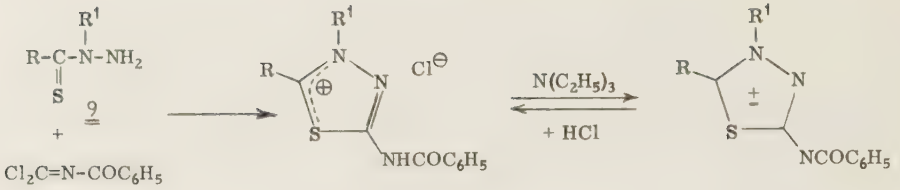
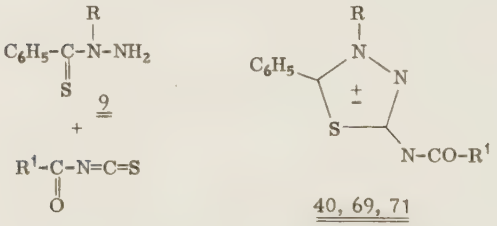


Tabelle 2 Umsetzung von Thiohydraziden 9 mit Benzoyl-isocyaniddichlorid

		Thiadiazoliumsalz			mesoion. Thiadiazol-benzoylimin	
R	R^1	Formel	% Ausbeute	IR: CO	Formel	% Ausbeute
C_6H_5	CH_3	39	90	1663/cm	40	87
C_6H_5	C_6H_5	67	68	1650/cm	69	76
o-C_6H_4-CH_2CH_2		68	74	1650/cm	70	83

Wie eingangs schon geschildert, können mesoionische 2-Acylimino-thiadiazole auch aus Thiohydraziden 9 und Acylsenfölen (C_6H_5-CO-NCS, CH_3-CO-NCS) erhalten werden. Am besten bewährte sich hier die Benzoyl-Verbindung; bei Acetyl-isothiocyanat fiel die Ausbeute stark ab.



40 R = CH_3; R^1 = C_6H_5 94 %

69 R = R^1 = C_6H_5 81 %

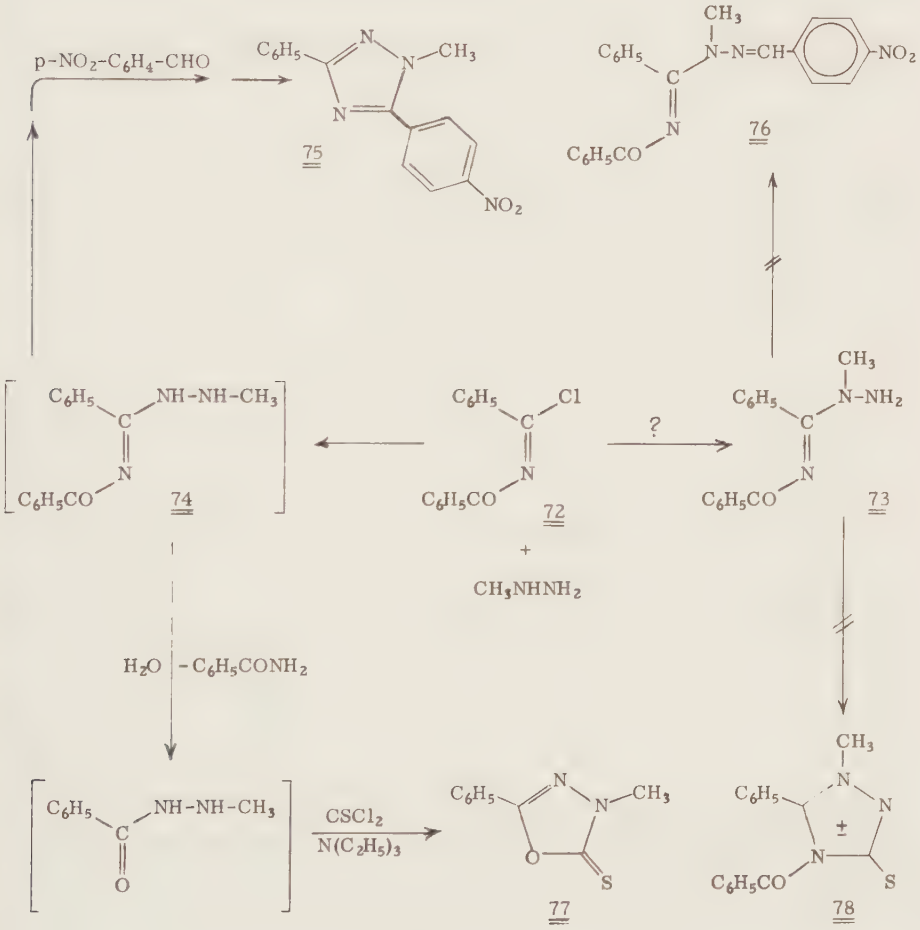
71 R = R^1 = CH_3 13 %

Einen unerwarteten Verlauf nahm der Versuch, das 4-Benzoyl-triazolthion 78 aufzubauen: Die Umsetzung von N-Benzoyl-benzimidchlorid (72) mit überschüssigem Methylhydrazin lieferte ein öliges Reaktionsprodukt, das,

a) um die Amidrazonzwischenstufe 73 als Aryliden-Abkömmling 76 nachzuweisen, mit p-Nitrobenzaldehyd versetzt und

b) zur Cyclisierung mit Thiophosgen/Triäthylamin zur Reaktion gebracht wurde.

Als einzige definierte Produkte isolierte man a) 31 % 1-Methyl-3-phenyl-5-p-nitrophenyl-1.2.4-triazol (75) und b) 15 % 4-Methyl-2-phenyl-1.3.4-oxadiazolin-5-thion (77). Beide Verbindungen wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

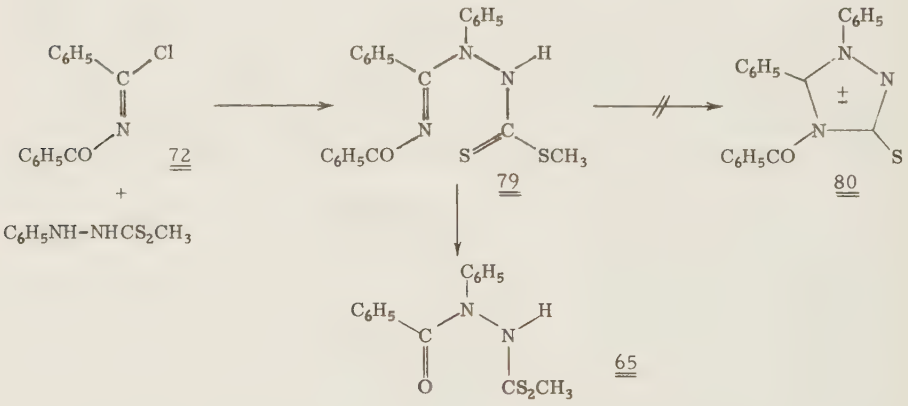


Die Umsetzung des Imidchlorids 72 mit Methylhydrazin ließ das N^2-Methyl-N^3-benzoylbenzamidrazon (73) als Hauptkomponente erwarten. Die erwähnten Reaktionsprodukte 75 und 77 sind allerdings nicht geeignet, die Bildung von 73 zu stützen. Verschiedene,

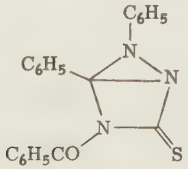
im einzelnen nicht geklärte Folgereaktionen scheinen 73 rasch der weiteren Umsetzung entzogen zu haben.

Die Entstehung der Triazol- bzw. Oxadiazol-Abkömmlinge 75/77 läßt vermuten, daß es im Zuge der Umsetzung auch zur Bildung des isomeren N^1-Methyl-N^3-benzoyl-benzamidrazons 74 kam: Dessen Hydrolyse lieferte offensichtlich 3-Methyl-benzhydrazid, das dann mit Thiophosgen/Triäthylamin zu 77 abreagierte. Weniger klar ist die Entstehungsgeschichte von 75. Die Einzelheiten der Reaktionsfolge bedürfen näheren Studiums; auf mechanistische Spekulationen sei hier verzichtet.

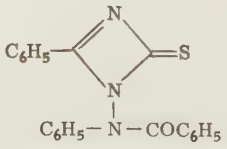
Ohne Erfolg blieb auch der Versuch, das Benzoyl-diphenyl-triazolthion 80 durch Umsetzung von N-Benzoyl-benzimidchlorid (72) mit 3-Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester über das Amidrazon 79 zu synthetisieren. Wieder (vgl. S. 21) war die im alkalischen Medium besonders begünstigte Hydrolyse [35] zum 3-Phenyl-3-benzoyl-dithiocarbazinester 65 rascher als die Cyclisierungsreaktion.



FROMM und TRNKA [27] beschrieben 1925 eine Verbindung $C_{21}H_{15}N_3OS$, für die die Strukturen 81a und 81b diskutiert wurden.



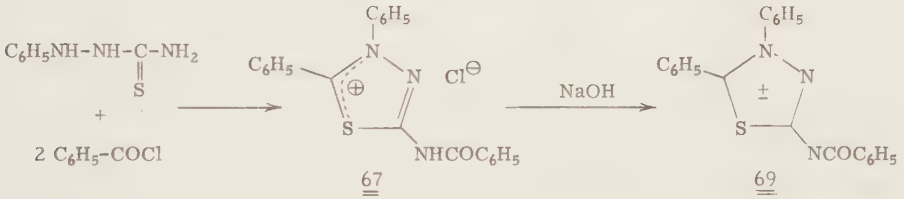
81a



81b

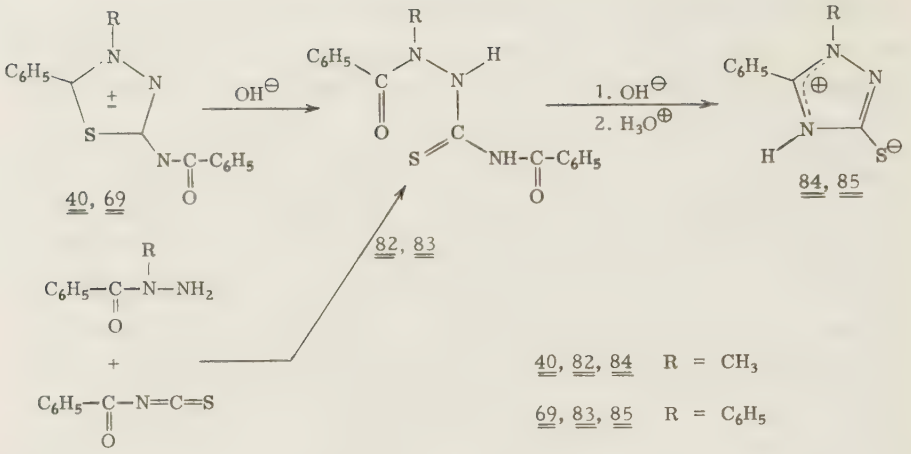
Dieses "Anhydro-dibenzoyl-thiosemicarbazid" wurde durch Cyclisierung von 1-Phenyl-thiosemicarbazid mit Benzoylchlorid und anschließendes Waschen des öligen Reaktionsproduktes mit Natronlauge gewonnen.

Eine Nacharbeitung der FROMMschen Synthese ergab, daß zunächst das 2-Benzoylamino-thiadiazolium-chlorid 67 gebildet wird, dessen IR-Spektrum praktisch identisch war mit dem des aus Thiobenzoyl-phenylhydrazin (9f) und Benzoyl-isonitrildichlorid (35b) erhaltenen Präparats. Verdünnte Natronlauge setzt aus dem "FROMM"-Salz 67 das "Anhydro-dibenzoyl-thiosemicarbazid" frei, das im Mischschmelzpunkt seine Identität mit dem mesoionischen Thiadiazolimin 69 beweist. Die FROMMschen Konstitutionsvorschläge 81a/b müssen also durch die Thiadiazoliminstruktur 69 ersetzt werden.



Durch alkalische Hydrolyse des "Anhydro-dibenzoyl-thiosemicarbazids" erhielt bereits FROMM 1.4-Dibenzoyl-1-phenylthiosemicarbazid (83), das auch aus N-Benzoyl-N-phenylhydrazin und Benzoylsenföl bequem zugänglich ist. Nach der "neuen Formel" 69 läßt sich die Ringöffnung mit Natronlauge nun leicht verstehen, wenn man einen Angriff von $OH^{\ominus}$ am C^5 des Thiadiazolrings annimmt. In ganz analoger Weise verläuft auch die alkali-katalysierte Ringöffnung mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-thione 8 und 1.3.4-Thiadiazol-2-one 10 [16].

Bei längerer Einwirkung siedender, wäßrig-alkoholischer Natronlauge gehen die mesoionischen Benzoyl-thiadiazolimine 40 und 69 in die Triazolthion-Abkömmlinge 84, 85 über. Durch Testversuche ließ sich leicht zeigen, daß 1.4-Diacyl-thiosemicarbazide 82, 83, die Primärprodukte dieser Ringöffnung, mit heißer Natronlauge allmählich zu 84, 85 cyclisieren. Die IR-Spektren der Triazolthione 84, 85 zeigen im Bereich von ca. 2400-3000/cm die für Verbindungen mit dem Strukturelement $=\overset{\oplus}{N}H-$ recht typische "sackartige" Bandenreihe und werden daher als Zwitterionen formuliert.



Gegenüber Anilin ist das Thiadiazolimin 69 beständig. Noch nach vierstündiger Einwirkung von überschüssigem Anilin bei 80° isolierte man 73% Ausgangsmaterial. Auch mehrstündiges Kochen von 69 mit konz. Salzsäure in Äthanol läßt das Ringgerüst völlig intakt; es entsteht lediglich das Hydrochlorid 67.

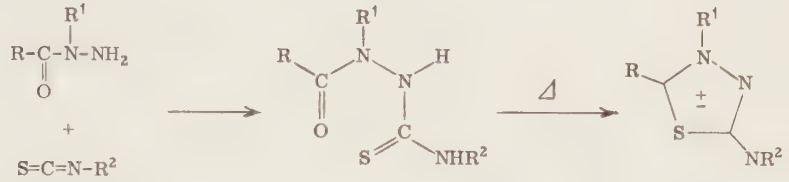
Ein unterschiedliches Verhalten zeigen die beiden Ringsysteme Triazolthion und Thiadiazolimin gegenüber Methyljodid. Triazolthione 15 lassen sich dank der semicyclischen Thion-Funktion schon bei Raumtemperatur sehr leicht mit Methyljodid alkylieren [9]: Das Thiadiazolimin 40 dagegen erwies sich auch gegenüber siedendem Methyljodid als völlig inert.

Wie alle bis jetzt untersuchten mesoionischen Thiadiazolimine widerstand auch der Benzoylimino-Abkömmling 40 der reduktiven Aufspaltung mit RANEY-Nickel in siedendem Äthanol: das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen, mit Phenylsenföl konnte keinerlei Spaltprodukt abgefangen werden.

IV. Darstellung mesoionischer 2-Imino-1.3.4-thiadiazole aus Hydraziden

Die Umsetzung 2-substituierter Carbonsäurehydrazide mit Alkyl- und Arylisothiocyanaten stellt eines der ergiebigsten Verfahren zur Gewinnung mesoionischer Triazolthione dar. Wie bereits auf S. 10 kurz diskutiert, läßt sich diese Methode auch zur Synthese von Thiadiazoliminen nutzen, sofern durch Verwendung von Acyl- oder Arylsulfonyl-isothiocyanaten eine genügende Stabilisierung des Ringsystems gegeben ist.

Die 1-Acyl-thiosemicarbazid-Zwischenstufe läßt sich ohne Schwierigkeiten in Substanz isolieren; die Cyclisierung unter Wasserabspaltung erfolgt sehr einfach durch Erhitzen in Substanz.



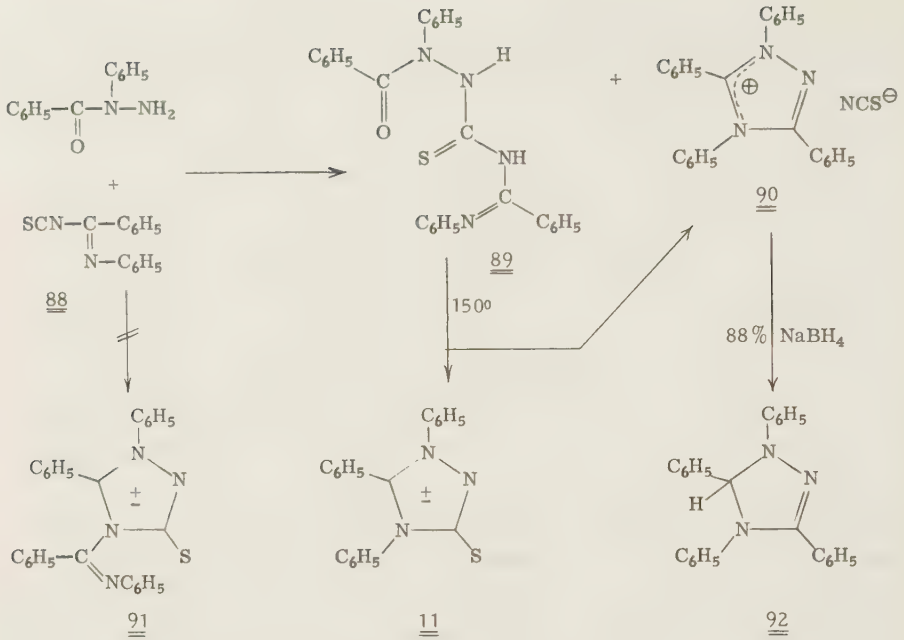
82, 86 40, 87

R	R^1	R^2	Formel	Ausbeute	Formel	Ausbeute
C_6H_5	CH_3	C_6H_5CO	82	93 %	40	90 %
CH_3	C_6H_5	Tosyl	86	93 %	87	64 %

Eine Möglichkeit zur Gewinnung des zu Vergleichszwecken erwünschten 4-Benzoyl-triazolthions 80 versprachen wir uns von der Hydrolyse des 4-(N-Phenyl)-benzimidoyl-Abkömmlings 91, der durch Umsetzung von N-Phenyl-N-benzoyl-hydrazin mit N-Phenyl-benzimidoyl-isothiocyanat (88) zugänglich sein sollte. Die Umsetzung des Hydrazids mit 88 nahm allerdings nicht den gewünschten Verlauf: Beim Arbeiten unter Eiskühlung erhielt man neben dem erwarteten Thiosemicarbazid 89 (77 %) noch 16 % des Tetra-phenyl-triazolium-thiocyanats 90, das wohl durch "Benzimidoylierung" des Hydrazids, gefolgt von Ringschluß unter Wasserabspaltung gebildet wird.

Arbeitet man jedoch ohne Kühlung, so kehrt sich das Produktverhältnis um: 53 % Tetra-phenyl-triazolium-thiocyanat 90 und 8 % Thiosemicarbazid 89.

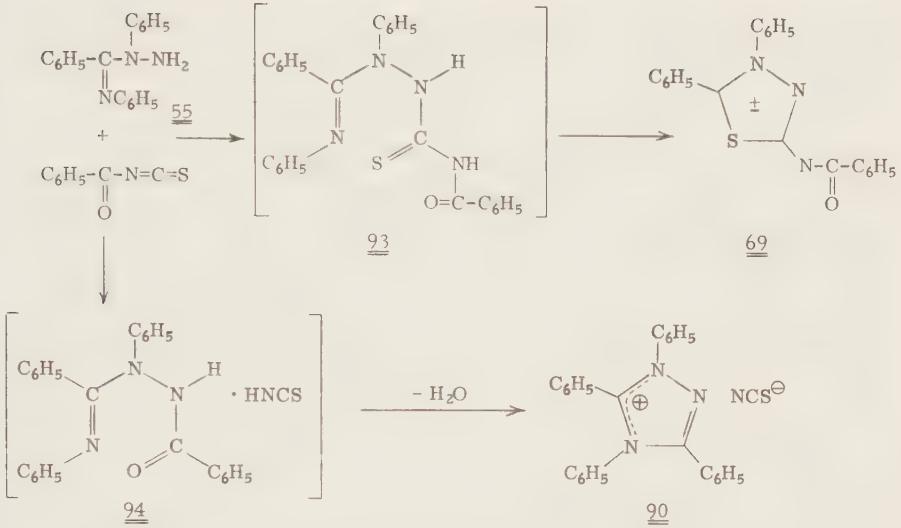
Die thermische Cyclisierung von 89 ergab in etwa gleichen Anteilen das Triazolthion 11 (15 %) und das Triazoliumthiocyanat 90 (18 %). Der Mechanismus dieser Reaktion wurde noch nicht studiert. Die strukturelle Klärung von 90 gelang durch Reduktion mit Natriumboranat zum Dihydrotriazol 92, das nach HUISGEN et al. [36] auch durch Cyclo-addition von Diphenylnitrilimin (in situ erzeugt) an Benzalanilin zugänglich ist.



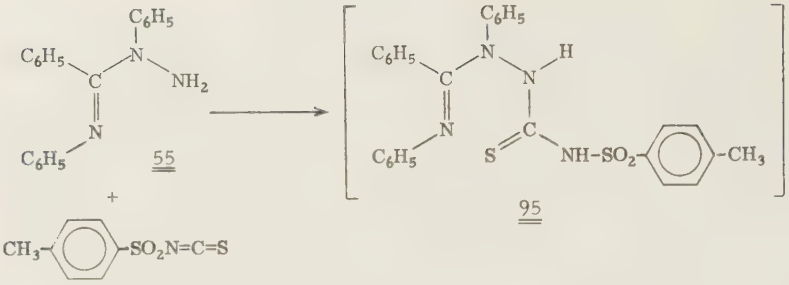
V. Darstellung mesoionischer 2-Imino-1.3.4-thiadiazole aus Amidrazonen

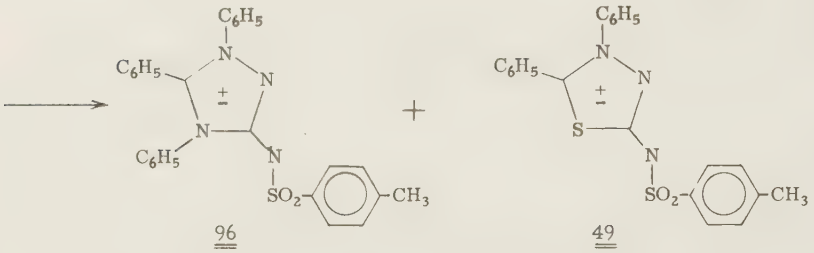
Außer den bisher diskutierten Carbonsäure-Abkömmlingen, den Hydraziden und Thiohydraziden, lassen sich auch $N^2.N^3$-substituierte Amidrazone durch Umsetzung mit Acyl- oder Arylsulfonyl-senfölen zur Gewinnung mesoionischer Thiadiazolimine verwenden. Allerdings ist diese Reaktionsfolge ohne präparative Bedeutung, da die entsprechenden Amidrazone am bequemsten über Thiohydrazide gewonnen werden [24].

Nimmt man die Reaktion von Diphenylbenzamidrazon 55 mit Benzoylsenföl in siedendem Acetonitril vor, so wird das Thiadiazolimin 69 in 87proz. Ausbeute isoliert, bei Raumtemperatur entsteht daneben in geringer Ausbeute (5%) das Tetraphenyl-triazoliumthiocyanat 90, das offenbar über die nicht isolierbare Zwischenstufe 94, gefolgt von Cyclisierung, gebildet wird. Eine derartige acylierende Wirkung des Benzoylsenföls ist z.B. auch aus der Umsetzung mit Methylhydrazin [37] bekannt.



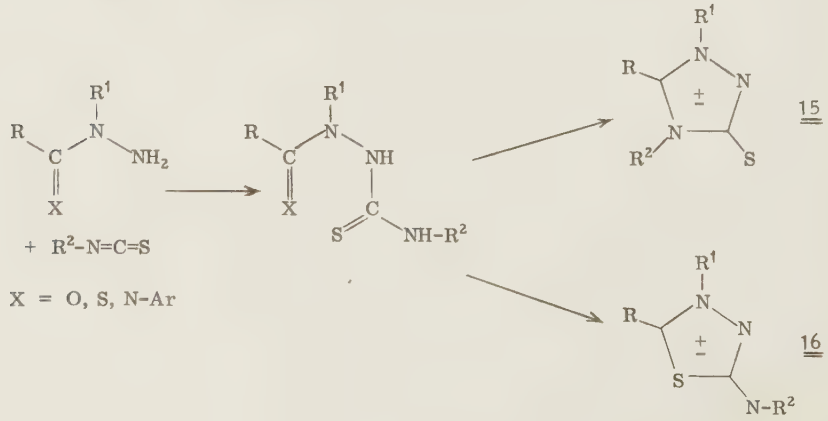
Die entsprechende Reaktion von Diphenylbenzamidrazon 55 mit Tosylsenföl liefert sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei 80° ein schwierig zu trennendes Gemisch von ca. 42% des mesoionischen Triphenyl-2-tosyl-imino-1.2.4-triazols 96 und etwa 15% des mesoionischen Thiadiazolimins 49. Auch hier wird wieder der Einfluß des Substituenten in 4-Stellung des intermediären Thiosemicarbazids deutlich: Während beim 4-Benzoyl-thiosemicarbazid 93 die Cyclisierung ausschließlich über die Thion-Funktion erfolgt, kann in sulfonyl-substituierten System 95 der Anil-Stickstoff erfolgreich mit dem in seiner Nucleophilie stark geschwächten Schwefel konkurrieren.





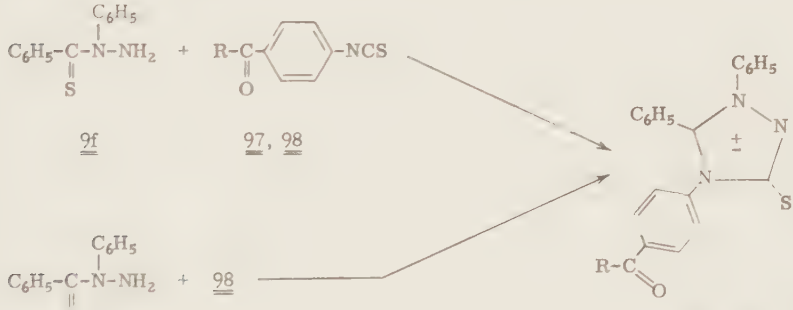
VI. Darstellung isomerer mesoionischer Triazolthione und Thiadiazolimine

Wie in den vorausgehenden Kapiteln anhand zahlreicher Beispiele gezeigt wurde, liefern alle Synthesen, die ebenso zur Bildung mesoionischer Triazolthione 15 wie auch der isomeren Thiadiazolimine 16 geeignet sein sollten, stets ausschließlich Abkömmlinge des Systems 16, wenn R^2 eine Acyl- oder Arylsulfonylfunktion darstellt.



Mit Substituenten von schwächerem mesomeren und induktiven Effekt, sollten sich beide Isomeren erhalten lassen. Die Resultate der in dieser Erwartung unternommenen Versuche werden im folgenden diskutiert.

Die Umsetzung von p-Acetyl-phenylisothiocyanat (97) mit N-Thiobenzoyl-N-phenylhydrazin (9f) in siedendem Acetonitril erbrachte als einziges definiertes Reaktionsprodukt in 49proz. Ausbeute eine Verbindung, bei der es sich um das Triazolthion 99 handeln dürfte, da das IR-Spektrum eine völlig "normale" Carbonylbande bei 1685/cm zeigt. p-Benzoyl-phenylsenföl (98) lieferte mit 9f unter gleichen Bedingungen 55% des entsprechenden Triazolthions 100, das zu 80% auch aus der Umsetzung von N^2.N^3-Diphenylbenzamidrazon (55) mit 98 hervorging. Die Zuordnung als Triazolthion gründet sich auch hier wieder auf die Carbonylbande bei 1654/cm.



9f 97, 98

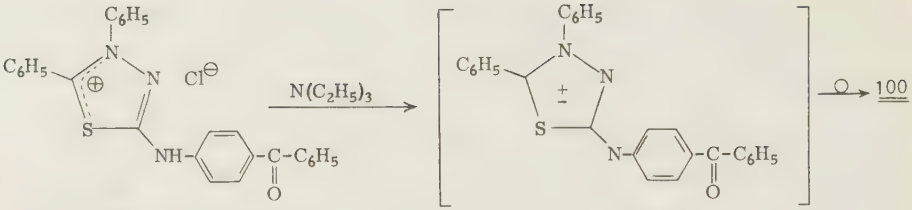
55

99, 100

97, 99 R = CH_3

98, 100 R = C_6H_5

Durch Reaktion von 2-Phenyl-thiobenzhydrazid (9f) mit p-Benzoyl-phenyl-isocyanidchlorid war in der üblichen Weise das Thiadiazolium-chlorid 101 zugänglich, das bei 1647/cm eine normale CO-Bande zeigt. Das durch Deprotonierung von 101 zu erwartende Thiadiazolimin 102 beanspruchte besonderes Interesse, da ein Vergleich mit dem oben beschriebenen Triazolthion 100 wiederum merkliche Unterschiede in der Lage der CO-Absorption zeigen sollte.

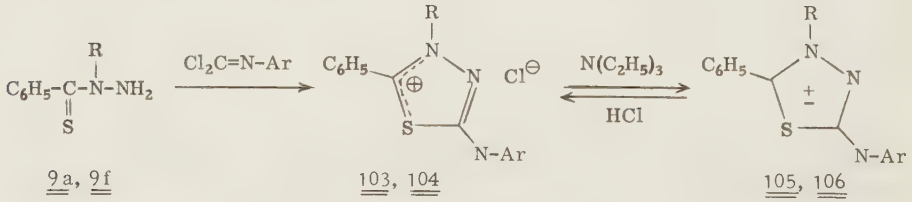


101 102 100

Mit Triäthylamin lieferte 101 jedoch nur semikristallines, rotes Material (102 ?), das nicht rein erhalten werden konnte und in alkoholischer Lösung in das gelbe Triazolthion 100 überging.

Erst die Einführung der p-Nitrophenyl-Funktion als Ligand R^2 ermöglichte die Isolierung kristalliner Abkömmlinge beider Ringsysteme. Die Umsetzung des Phenyl-thiobenzhydrazids 9f mit p-Nitrophenyl-isocyaniddichlorid in siedendem Acetonitril lieferte 75 % des 2-(p-Nitrophenyl-amino)-thiadiazolium-salzes 104, das sich mit Triäthylamin in Methanol bei Raumtemperatur in 80proz. Ausbeute zum roten Thiadiazolimin 106 deprotonieren ließ. Die Konstitution der Verbindung ließ sich, außer durch analytische Daten, aus folgenden Befunden erschließen:

Die für mesoionische Thiadiazolimine typische Reprotonierungsreaktion führte mit konz. Salzsäure bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute zurück zum Thiadiazolium-salz 104. Alle Versuche, 106 mit Methyljodid umzusetzen, blieben ohne Erfolg. Die Ausgangsverbindung wurde fast quantitativ zurückgewonnen.



9a, 9f 103, 104 105, 106

9a, 103, 105 R = CH_3

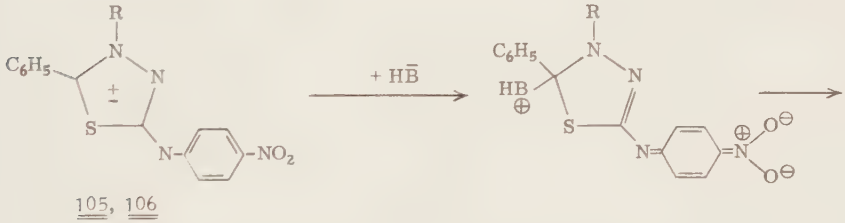
9f, 104, 106 R = C_6H_5

Ar = p-NO_2-C_6H_4

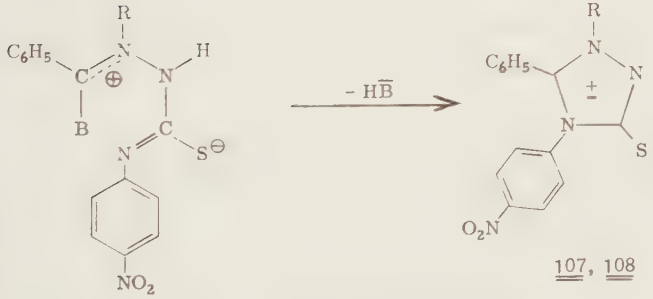
Die gleiche Reaktionsfolge ließ sich auch mit Methyl-thiobenzhydrazid (9a) als Startkomponente in analoger Weise durchführen. Die Ausbeute am Arylamino-thiadiazolium-

salz 103 erreichte 87 %, die Deprotonierung mit Triäthylamin erlaubte die Isolierung von 78 % des Thiadiazolimins 105.

Beim Erwärmen in Lösung isomerisieren 105/106 allmählich zu blaßgelben Isomeren, den Triazolthionen 107 bzw. 108. Besonders glatt verläuft die Umsetzung in Gegenwart primärer oder sekundärer Amine. Dies steht im Einklang mit dem bereits früher diskutierten Umlagerungsmechanismus, dessen wesentliche Schritte in einer Anlagerung des nucleophilen Agens in Stellung 5 des Thiadiazolimins, gefolgt von Ringöffnung und Recyclisierung nach Drehung um die N^2-C^3-Bindung, bestehen. Auf die Analogie mit dem Mechanismus der Umlagerung Oxadiazolthione 34 ⟶ Thiadiazolone 10 [29,30] sei nochmals hingewiesen.



105, 106



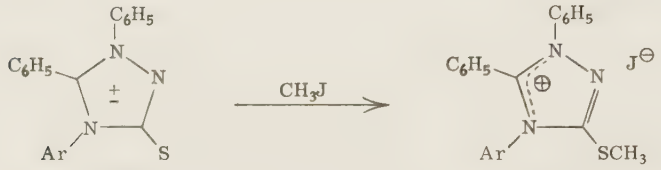
107, 108

105, 107 R = CH_3
106, 108 R = C_6H_5

Als typisches Triazolthion reagierte 108 leicht mit Methyljodid. Bereits bei Raumtemperatur trat fast quantitative Umsetzung zum Methyl-thio-triazolium-jodid 110 ein.

Beweisend für die Struktur des Heterocyclus 108 war darüber hinaus vor allem die unabhängige Synthese aus p-Nitrophenyl-benzimidchlorid und Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester.

109



108 110

Ar = p-NO_2-C_6H_4

Während die Zwischenstufe des N^2-Phenyl-N^3 (p-nitrophenyl)-N^1-methylthio-thiocarbonyl-benzamidrazons (109) in 61proz. Ausbeute isoliert wurde, verlief die thermische Cyclisierung bei 130-150° nur mit bescheidener Ausbeute (32%). Die verminderte Nucleophilie des p-Nitroanilin-Stickstoffs bietet eine plausible Erklärung für die geringe Ergiebigkeit dieses Reaktionsschrittes.

Die besondere Beweiskraft dieses Syntheseprinzips gründet sich auf die Tatsache, daß die entscheidende C-N-Bindung bereits im einleitenden Schritt und nicht erst bei der unter Eliminierung von Methylmercaptan erfolgenden Cyclisierung geknüpft wird.

An dieser Stelle seien auch die UV-Spektren der beiden Strukturisomeren 106 und 108 diskutiert. Während sich bei den früher geschilderten Thiadiazoliminen ein Vergleich mit den Triazolthionen wegen zu großer struktureller Unterschiede verbot, erlaubt die Isolierung von 106 und 108 nunmehr einen direkten Vergleich. Im Gegensatz zum Triazolthion 108 wird die p-Nitrophenyl-Gruppierung sehr stark in die Mesomerie des Thiadiazolimins 106 miteinbezogen. Die Verlängerung des Konjugationssystems zeigt sich in einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums und einer Intensitätserhöhung gegenüber dem Triazolthion. Die gleiche Erklärung gilt auch für die Methyl-Abkömmlinge 105 und 107.

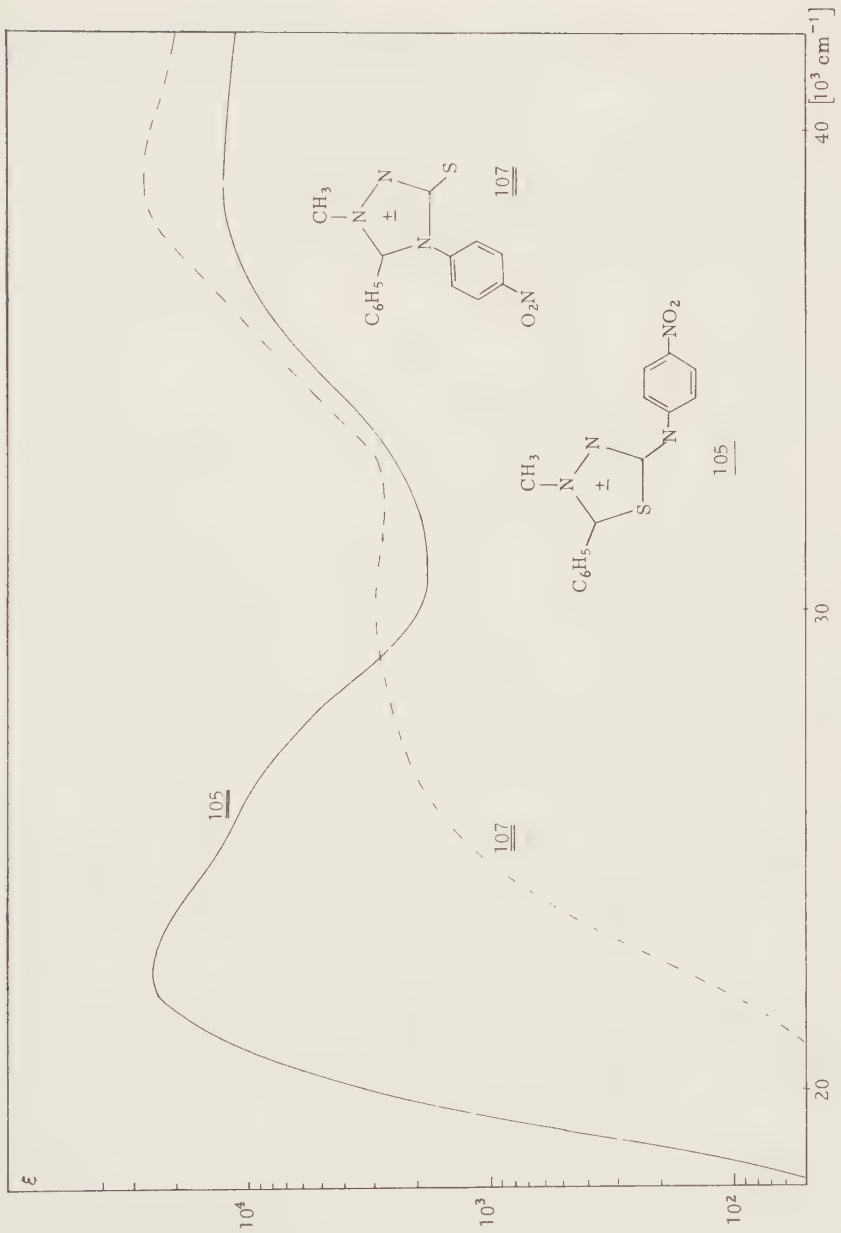


Abb. 1 UV-Absorption der Verbindungen 105 und 107
Lösungsmittel: Methylenchlorid

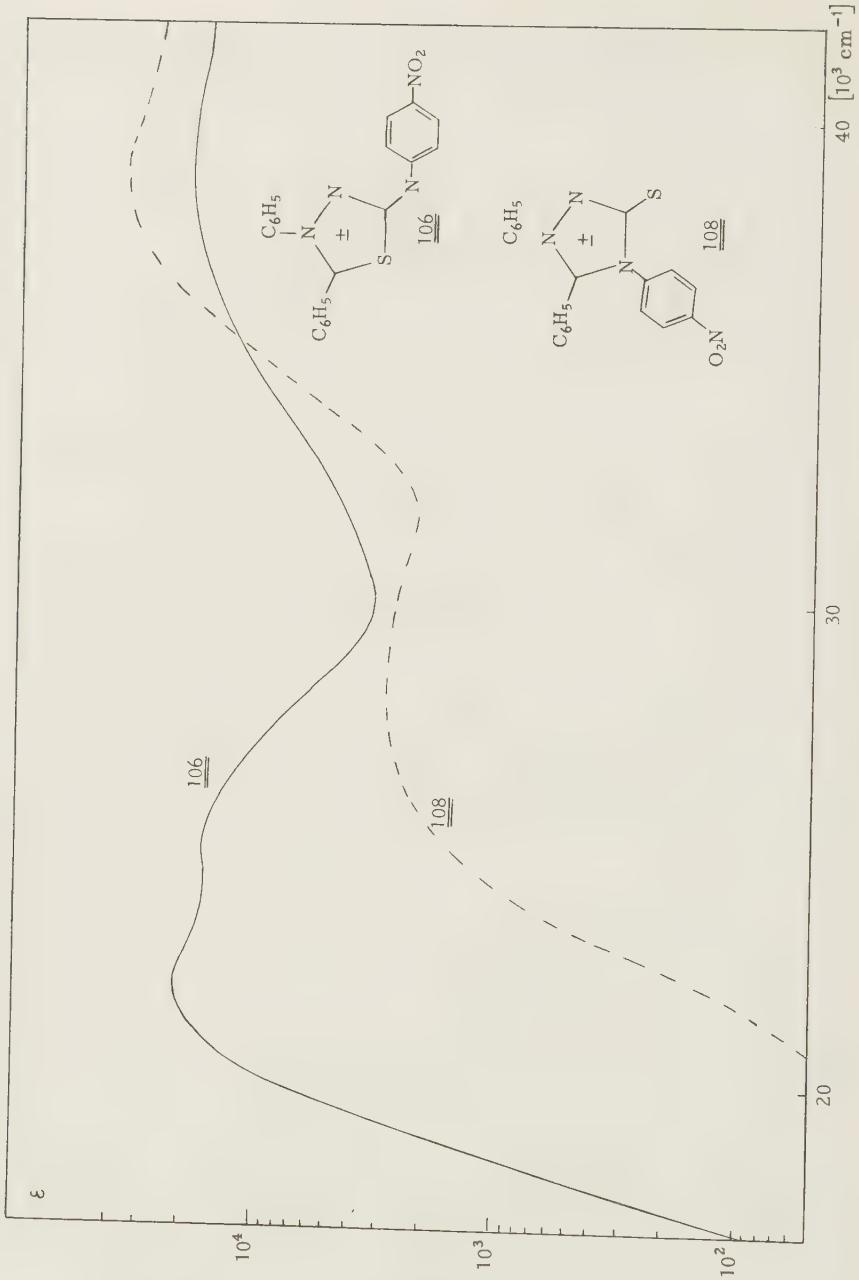
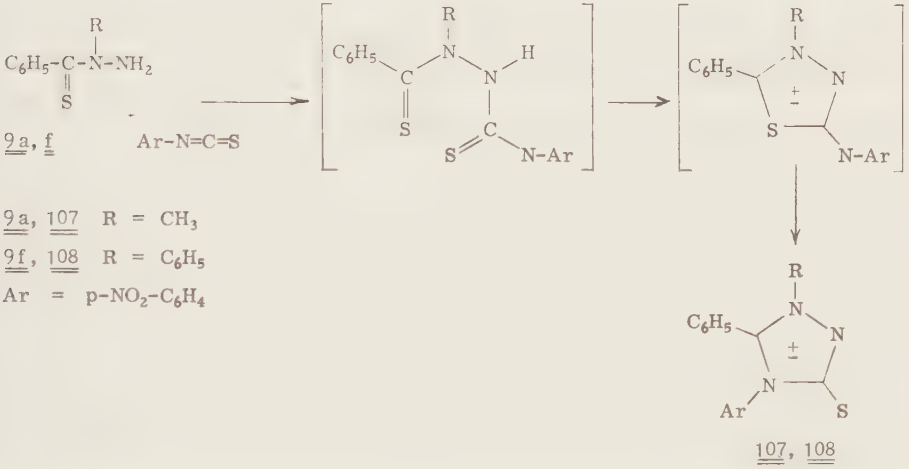


Abb. 2 UV-Absorption der Verbindungen 106 und 108
Lösungsmittel: Methylenchlorid

Mesoionische 4-(p-Nitrophenyl)-triazolthione des Typs 107 waren auch noch auf verschiedenen anderen Wegen zugänglich. So lieferte die Umsetzung 2-substituierter Thiohydrazide mit p-Nitrophenylsenföl unabhängig davon, ob man bei Raumtemperatur oder in siedendem Acetonitril arbeitete, ausschließlich die Triazolabkömmlinge. Es liegt nahe, die intermediäre Bildung der entsprechenden Thiadiazolimine zu vermuten, die dann unter der katalytischen Wirkung nucleophiler "Verunreinigungen" allmählich in die Triazolthione übergehen.

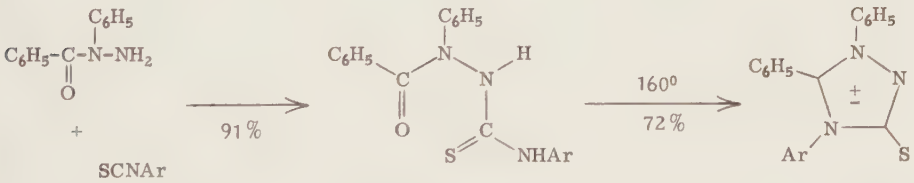


9a, f Ar-N=C=S

9a, 107 R = CH_3
9f, 108 R = C_6H_5
Ar = p-NO_2-C_6H_4

107, 108

Den üblichen Verlauf nahm die Reaktion des analogen Carbonsäurehydrazids mit p-Nitrophenylsenföl. Das zunächst anfallende 1-Acyl-thiosemicarbazid liefert bei der thermischen Cyclisierung das entsprechende Triazolthion 108 in hoher Ausbeute.



SCNAr 91 % 160° 72 %

108

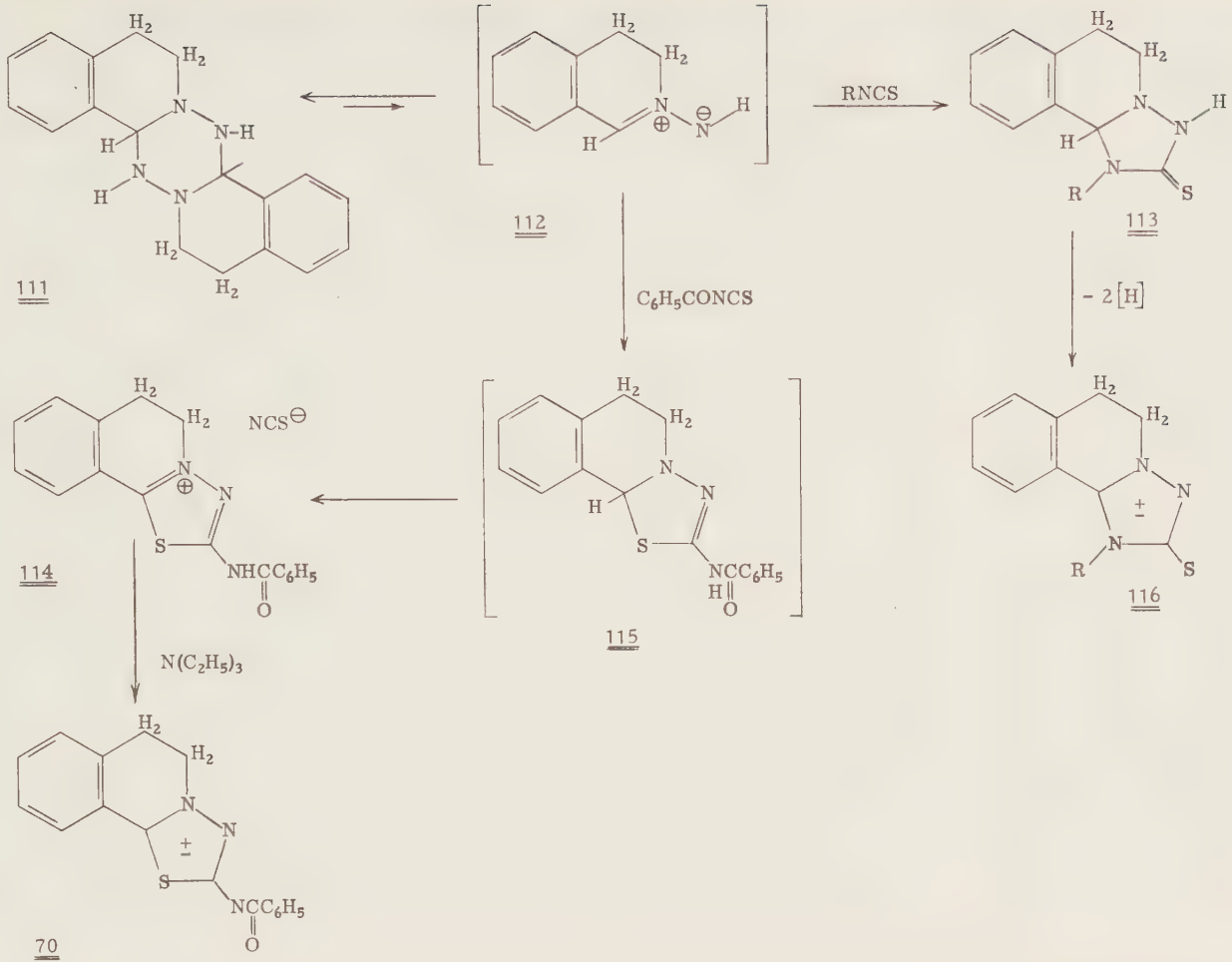
Ar = p-NO_2-C_6H_4

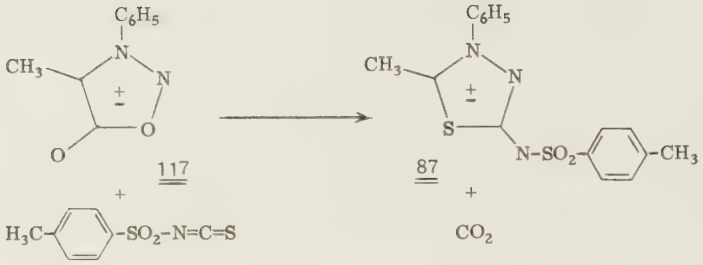
VII. Darstellung mesoionischer 2-Imino-1.3.4-thiadiazole durch 1.3-Dipolare Cycloaddition

1.3-Dipolare Cycloadditionen stellen heute eines der bequemsten Verfahren zur Gewinnung einer Vielzahl heterocyclischer Ringsysteme dar. Manche der so zugänglichen Heterocyclen bewährten sich als geeignete Vorstufen zur Synthese mesoionischer Verbindungen. So addieren sich z.B. Senföle an das wohl mit dem Tetrazin-Abkömmling 111 im Gleichgewicht stehende 3.4-Dihydroisochinolin-N-imin 112 unter Bildung des Dihydrotriazolthions 113 [38]. Dehydrierung von 113 mit Jod/Triäthylamin machte die mesoionischen Tricyclen 116 zugänglich. Verschiedene analoge Ringsysteme ließen sich nach dem gleichen Syntheseprinzip darstellen [39] (s. Formelschema S. 39).

Die Umsetzung von 111 mit Benzoylsenföl lieferte dagegen nicht den Triazolthion-Abkömmling 113 (R = C_6H_5-CO), sondern unter Addition an die C=S-Bindung des Senföls das Thiadiazolium-thiocyanat 114. Eine ähnliche Abhängigkeit der Additionsrichtung von der Natur des Isothiocyanats wird bei Cycloadditionen an Nitrilimine [40] beobachtet. Die Reaktion von 111 mit Benzoylsenföl verläuft vermutlich über die nicht isolierbare Zwischenstufe 115. Welches Agens dabei als Hydrid-Acceptor fungiert, muß derzeit noch offen bleiben. Die Struktur von 114 folgt einmal aus analytischen Daten, der typischen Thiocyanat-Absorption im IR-Spektrum bei 2067 cm^{-1}, sowie aus der glatt verlaufenden Deprotonierung mit Triäthylamin, die 91 % des auf S. 21 beschriebenen Thiadiazolimin-Abkömmlings 70 liefert.

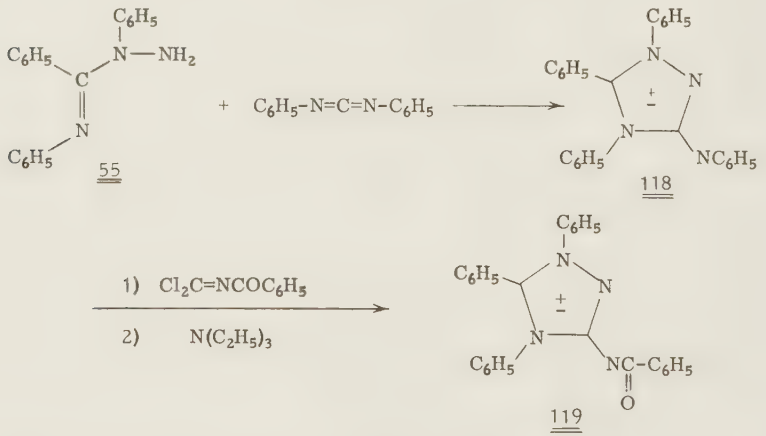
Zur Gewinnung eines nichtanellierten mesoionischen Thiadiazolimins mittels Cycloaddition mußte ein einfacheres Azomethinimin, wie es in den Sydnonen vorliegt, verwendet werden. Da die Sydnone gegenüber Heteromehrfachbindungen nur eine recht geringe Aktivität entfalten [41,42], wurde das besonders reaktionsfähige C-Methyl-N-phenylsydnon 117 [43] eingesetzt. Während Benzoylsenföl auch in siedendem Benzol nicht mit 117 reagierte, erhielt man mit Tosylsenföl schon bei Raumtemperatur 44 % des Thiadiazolimins 87.


111
112
RNCS
113
C6H5CONCS
- 2[H]
114
NCS⊖
115
116
N(C2H5)3
70



C. Darstellung mesoionischer 1.2.4-Triazol-3-imine

Die bei der Synthese von Thiadiazoliminen gewonnenen Erfahrungen ließen sich auch bei der Darstellung mesoionischer 1.2.4-Triazol-3-imine verwenden. Statt Thiohydraziden dienten hier Amidrazone als Ausgangsmaterial. So ergab die Einwirkung von Diphenyl-carbodiimid auf $N^2.N^3$-Diphenylbenzamidrazon (55) das Tetraphenyl-triazolimin 118 (88 %), identisch mit einem nach BUSCH [23] durch Cyclisierung von Triphenylaminoguadinin mittels Benzoylchlorid (vgl. S. 6) gewonnenem Präparat.

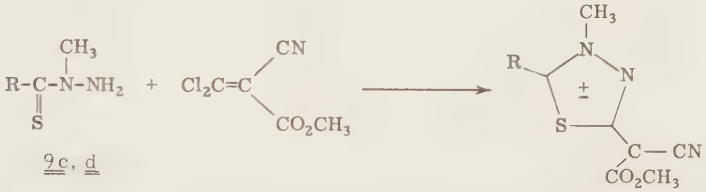


Die Reaktion von 55 mit Benzoyl-isonitrilchlorid lieferte in 77proz. Ausbeute das entsprechende Triazolimin 119. Die Einbeziehung der Carbonylgruppe in die Mesomerie des Triazolimin-Systems äußert sich auch hier in einer bathochromen Verschiebung der IR-Absorption; diese erscheint erst unterhalb 1610 cm^{-1}.

Bereits auf S. 29 besprochen wurde die Umsetzung von 55 mit Tosyl-isothiocyanat, aus der neben dem Tosyl-triazolimin 96 auch das Thiadiazolimin 49 hervorging.

D. Darstellung mesoionischer 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole

Wie schon in der Einleitung kurz diskutiert wurde (S. 6), lassen sich 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole durch Umsetzung von Thiohydraziden 9 mit $\beta.\beta$-Dichlor-α-cyan-acrylsäure-methylester gewinnen:



9c, d → 120, 121

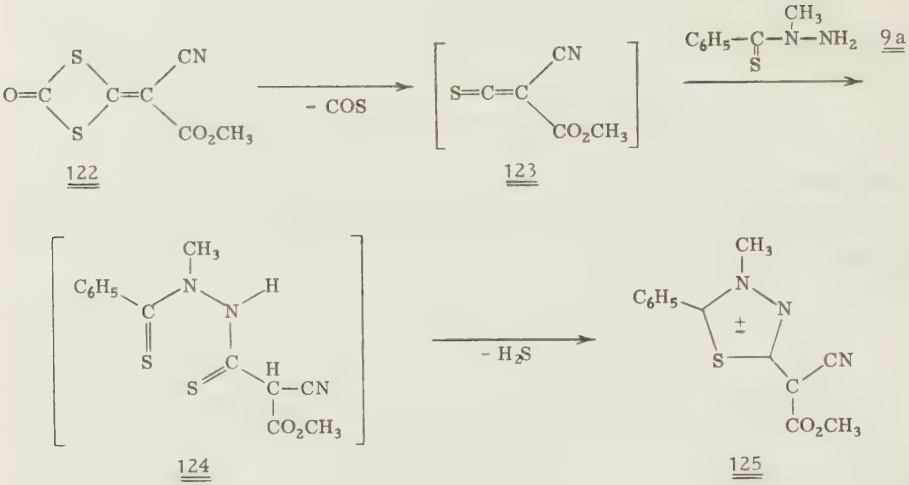
9c, 120 R = p-C_6H_4-$N(CH_3)_2$

9d, 121 R = p-C_6H_4-Cl

Auch p-Dimethylamino- 9c und p-Chlor-thiobenzoyl-methylhydrazin 9d reagierten glatt zu den erwarteten 2-Methylen-1.3.4-thiadiazolen 120 und 121 in 62- bzw. 50proz. Ausbeute.

Mesoionische 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole stellen hochschmelzende, gelbgrüne, schwach fluoreszierende Substanzen dar. Ihre IR-Spektren sind durch eine bathochrome Verschiebung der CN- (2175 - 2180 cm^{-1}) und der C=O-Absorption (1625 - 1635 cm^{-1}) gekennzeichnet.

Als Parallele zur Darstellung mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-imine aus Thiohydraziden und aktivierten Senfölen sollte die Umsetzung von Thiohydraziden mit Thioketenen 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole ergeben. DICKORE und WEGLER [43] erhielten Cyano-methoxycarbonyl-thioketen (123) in situ durch Zerfall des 2-Oxo-1.3-dithietans 122 unter Eliminierung von COS.



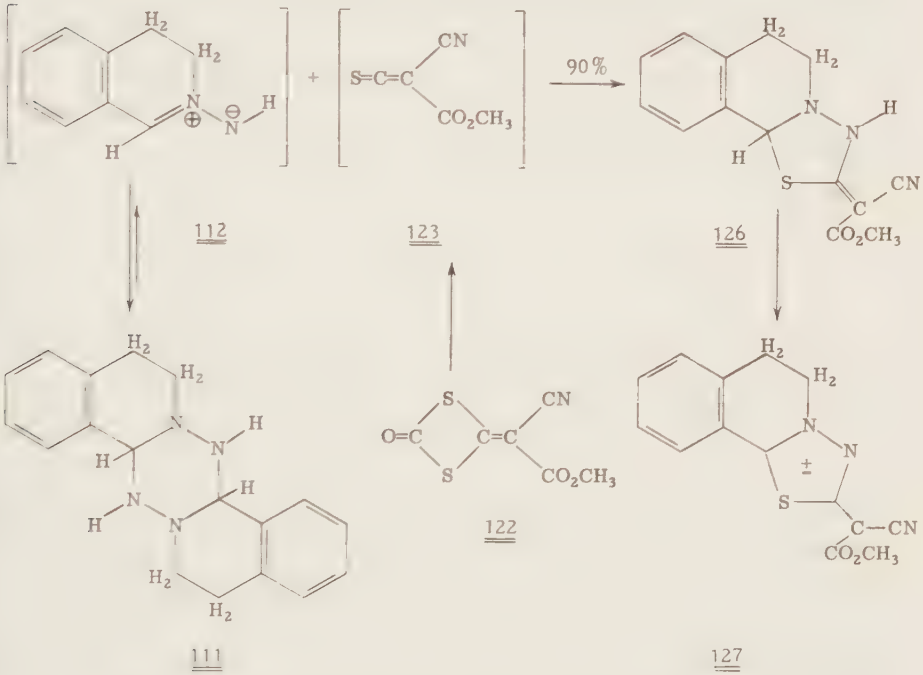
Bei der Reaktion mit dem Thiohydrazid 9a lieferte der Thioketen-Generator 122, ohne daß eine Isolierung der Zwischenstufe 124 möglich war, spontan 48 % des Methylen-thiadiazols 125. Überraschenderweise nahm jedoch die Umsetzung von 122 mit Phenyl-thiobenzhydrazid 9f einen abweichenden Verlauf; die Struktur des Reaktionsprodukts wurde noch nicht geklärt.

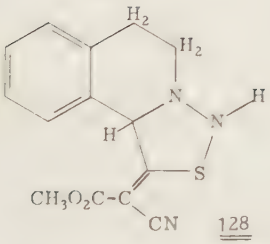
Als neuartiges Syntheseprinzip zur Darstellung mesoionischer 2-Methylen-1.3.4-thia-diazole bot sich eine Cycloaddition an. DICKORE und WEGLER [43] konnten zeigen, daß in situ dargestellte Thioketene von 1.3-Dipolen, wie Nitriliminen oder Nitriloxyden (gleichfalls in situ erzeugt) nur an der C=S-Bindung aufgenommen werden. Auch die Dimerisierung der Thioketene erfolgte nur über die C=S-Funktion.

Dementsprechend waren bei der Umsetzung von 123 mit geeigneten Azomethiniminen 2-Methylen-thiadiazolidine zu erwarten, die sich dann zum mesoionischen Ringsystem dehydrieren lassen sollten. Dieses Schema ließ sich bei der Reaktion von 122 mit 111/112 in siedendem Methylenchlorid verwirklichen.

Das Oktahydro-diisochinolino-tetrazin 111 steht, wie bereits S. 38 erwähnt, im thermischen Gleichgewicht mit dem entsprechenden 1.3-Dipol 112 [38]. Durch Reaktion von 111/112 mit dem Thioketen 123, in situ aus dem Dithietan 122 hervorgehend, entstand in 90proz. Ausbeute das Cycloaddukt 126. Schon beim Aufkochen einer Lösung von 126 mit Aktivkohle trat Dehydrierung ein unter Ausbildung des mesoionischen

Systems 127. Die bathochrome Verschiebung der CN- (2176 cm^{-1}) und der CO-Absorption (1625 cm^{-1}) steht im Einklang mit den IR-Daten der 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole.



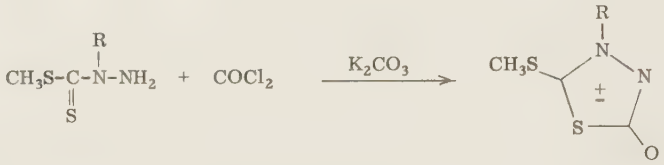


128

Die inverse Orientierung, der Bildung von 128 entsprechend, erscheint ausgesprochen unwahrscheinlich. Eine derartige Reaktionsfolge widerspricht dem bewährten "Prinzip des maximalen Gewinns an σ-Bindungsenergie" bei Cycloadditionen [44] und wurde unseres Wissens bisher noch bei keiner Cycloaddition eines Imin-1.3-Dipols mit Ketenen oder Thioketenen beobachtet. Hinzu kommt, wie aus Modellbetrachtungen an 128 hervorgeht, eine starke sterische Behinderung des H^8 im Isochinolinsystem durch die Nitril- bzw. Esterfunktion.

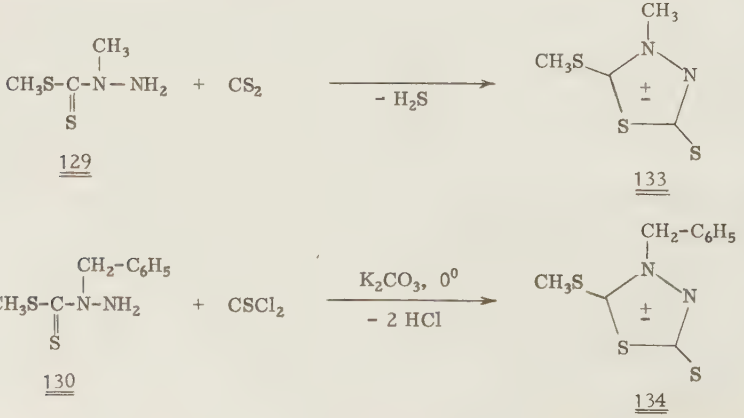
E. Umsetzungen der 2-Alkyl-dithiocarbazinsäure-methylester

Bei allen hier bisher diskutierten Systemen war der Ligand in 5-Stellung immer eine Kohlenstoffunktion. Der Einsatz von 2-Alkyl-dithiocarbazinsäure-methylestern, die sich bei vielen Reaktionen wie typische Thiohydrazide verhielten, erlaubte es, diese Beschränkung zu durchbrechen. So reagierten 2-Methyl-(129) und 2-Benzyl-dithiocarbazinsäure-methylester (130) glatt mit Phosgen in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu den entsprechenden Thiadiazolonen 131/132.

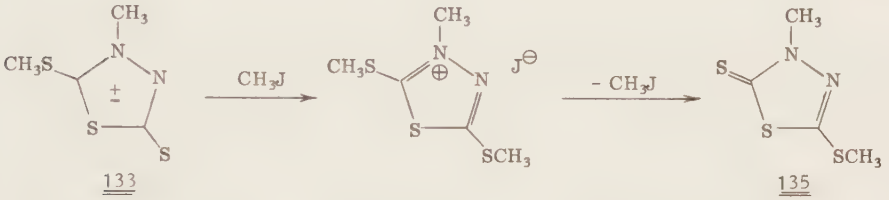


129	R = CH_3	131	78 %
130	R = CH_2-C_6H_5	132	80 %

Die gegenüber "normalen" Thiohydraziden vom Typ 9 merklich verringerte Reaktivität der Dithiocarbazinsäureester wurde bei der Umsetzung dieser Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff deutlich: während die 2-Methyl-Verbindung 129 mit CS_2, wenngleich auch nur bei extra langer Einwirkungszeit (2 Wochen), noch zur Reaktion gebracht werden konnte (Ausbeute 86 %), war mit 2-Benzyl-dithiocarbazinsäure-methylester (130) keine Umsetzung mehr festzustellen. Besser bewährte sich in diesem Fall die Verwendung von Thiophosgen; die Ausbeute an 134 blieb jedoch mit 30 % immer noch wesentlich hinter den Erwartungen zurück.

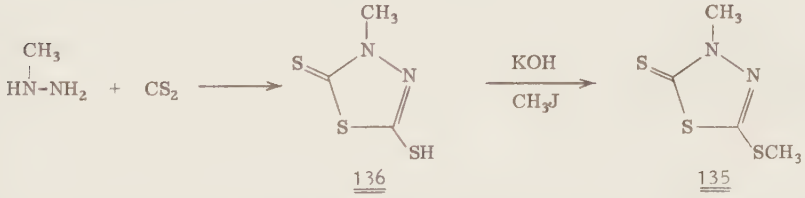


Wie alle mesoionischen Thiadiazolthione reagiert auch 133 leicht mit Methyljodid; es ist bekannt [23], daß derartige Alkylierungen grundsätzlich reversibel sind. Hier nun verläuft die Rückreaktion ganz besonders leicht, schon während der Aufarbeitung, doch wird dabei die "falsche" Methylgruppe abgespalten. Das Ergebnis ist der Übergang des mesoionischen Heterocyclus mit 88proz. Ausbeute in das nicht mesoionische Isomere 135.



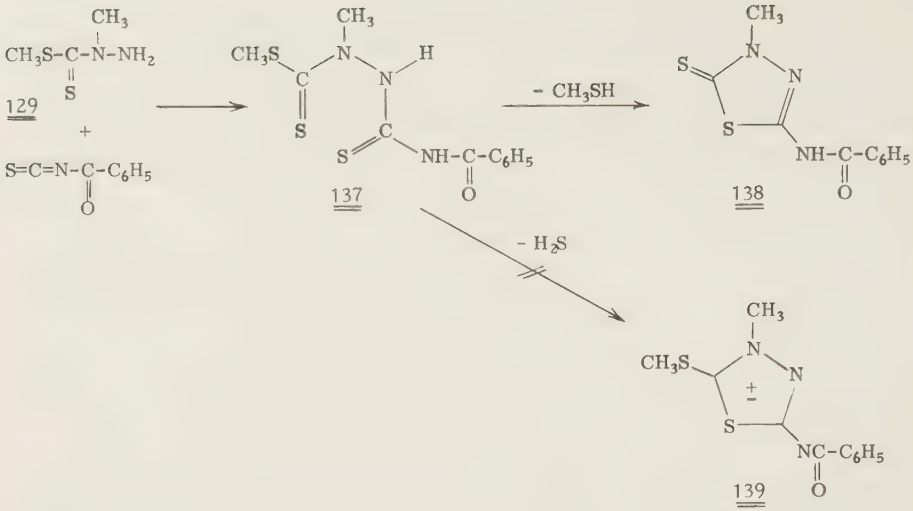
133 135

Das "Umlagerungsprodukt" ließ sich zu Vergleichszwecken nach ZIEGELE [45] leicht durch Methylierung von 3-Methyl-5-mercapto-1.3.4-dihydrothiadiazol-2-thion 136 bereiten. 136 wurde durch Umsetzung von Methylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff [45] gewonnen (Gesamtausbeute 45%).

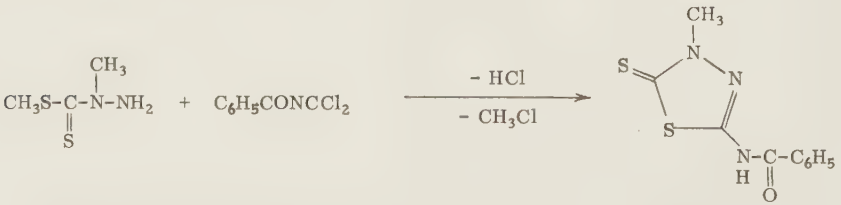


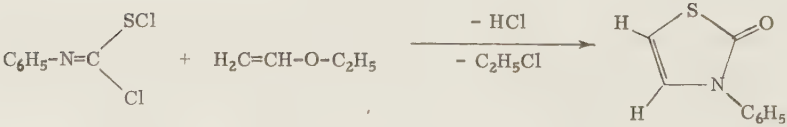
136 135

Wie in Kapitel III eingehend diskutiert, gehen aus der Umsetzung von Thiohydraziden mit Benzoylsenföl mesoionische Thiadiazolimine hervor. Analoge Reaktion des Isothiocyanats mit 2-Methyl-dithiocarbazinsäure-methylester ließ demgemäß den Heterocyclus 139 erwarten. Isoliert wurde jedoch neben dem Primärprodukt, dem Thiosemicarbazid 137 (74%) in 14proz. Ausbeute das nicht-mesoionische 138, dessen Bildung darauf zurückzuführen ist, daß bei der Cyclisierung der Thiosemicarbazid-Zwischenstufe 137 die Eliminierung von Methylmercaptan gegenüber der Abspaltung von Schwefelwasserstoff bevorzugt ist. Für die Leichtigkeit, mit der dieser Ringschluß vor sich geht, spricht die Tatsache, daß er in 82proz. Ausbeute bereits beim Umlösen von 143 aus Methanol beobachtet wird.



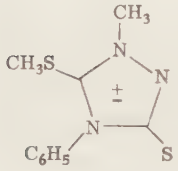
Die besondere Bildungstendenz des Acylamino-thiadiazolthions 138 wird deutlich bei der Reaktion von 2-Methyldithiocarbazinsäure-methylester (129) mit Benzoyl-isocyaniddichlorid: Eliminierung von Methylchlorid führt in 97proz. Ausbeute wiederum zu 138. Eine ähnliche Alkylchloridabspaltung beobachtete z.B. OTTMANN [46] bei der Synthese des isoelektronischen 3-Phenyl-1,3-thiazolin-2-ons aus S-Chlor-N-phenylisothiocarbamoylchlorid und Vinyl-äthyläther.



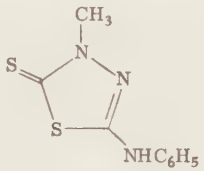


Auch bei der Umsetzung von 129 mit Phenylsenföl erhielt man nicht das ursprünglich erwartete mesoionische Triazolthion 140, sondern wiederum unter Thiolabspaltung

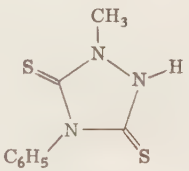
63% des Phenyl-thiadiazolthions 141. Für die Formulierung 141 und gegen die Struktur des isomeren Dithions 142 spricht, daß die fragliche Verbindung eine Nitrosoverbindung bildet und in Natronlauge unlöslich ist. Für 142 wäre (sekundäres "Thionamid") keine Nitrosierung [47], dagegen Löslichkeit in Laugen zu erwarten.



140

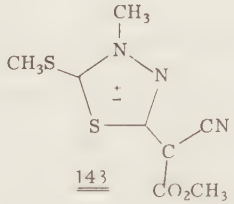


141



142

Im Gegensatz zu den oben geschilderten Reaktionen verhält sich 129 gegenüber β.β-Dichlor-α-cyan-acrylsäure-methylester wie ein "normales" Thiohydrazid; 29% des 2-Methylen-thiadiazols 143 gingen aus der Umsetzung in Gegenwart von Triäthylamin hervor.

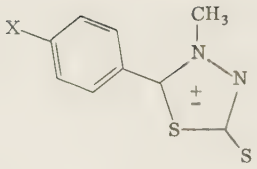


143

F. Darstellung neuer mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-thione

Setzt man Thiohydrazide 9 mit Schwefelkohlenstoff in der Siedehitze um, so hat die Natur der Substituenten R und R^1 wenig Einfluß auf die Ausbeute (82 - 99%) an Thiadiazolthionen 8, wenn R und R^1 = Alkyl- oder Aryl- sind [12]. Offen war die Frage, in welcher Weise sich Substituenten in p-Stellung des Phenylringes (R = p-C_6H_4-X) auswirken.

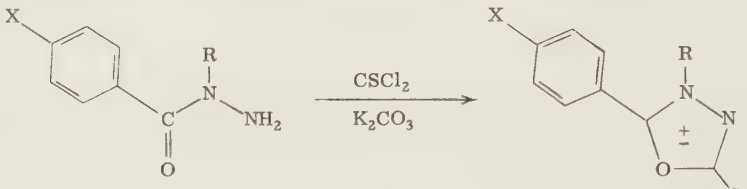
Die Reaktion des N-(p-Dimethylamino-thiobenzoyl-)-N-methylhydrazins (9c) lieferte den entsprechenden Heterocyclus 144 in quantitativer Ausbeute. Analoge Umsetzung des 2-Methyl-(p-chlor-thiobenz)-hydrazids (9d) ergab 76 bzw. 91% [48] an 145. Ein elektronischer Effekt läßt sich aus diesen Daten nicht ableiten.



144 X = $N(CH_3)_2$

145 X = Cl

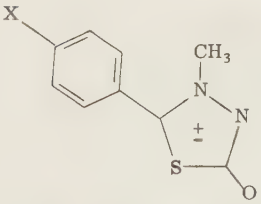
Im Gegensatz dazu beobachtete N. KERAMARIS [49] bei der Darstellung mesoionischer Oxadiazolthione 34 aus Carbonsäurehydraziden und Thiophosgen ein drastisches Absinken der Ausbeuten bei Einführung elektronenanziehender Substituenten X.



36

G. Darstellung neuer mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-one

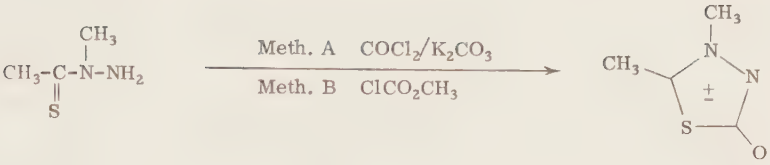
Wie eingangs diskutiert, führt die Umsetzung der Thiohydrazide 9 mit Phosgen in glatter Reaktion zu mesoionischen 1.3.4-Thiadiazol-2-onen 10. Im Rahmen vorliegender Arbeit wurde der Einfluß verschiedener Substituenten untersucht. Während p-Dimethylamino-thiobenzoyl-methylhydrazin 9c das Thiadiazolon 146 in 97proz. Ausbeute lieferte, ergab der p-Chlorabkömmling nur 77 % an 147 [14].



Das N-Thioacetyl-N-methylhydrazin (9e) fällt hier ganz aus der Reihe: Bei der Reaktion mit Phosgen ließ sich kein kristallines Produkt fassen. Das gleiche Ergebnis zeitigte die Umsetzung von 9e mit Chlorameisensäuremethylester, die ebenfalls zu 148 führen sollte:

146 X = $N(CH_3)_2$

147 X = Cl



9e 148

Zwar stellt das Ausbleiben kristalliner Produkte prinzipiell kein Indiz für das Fehlschlagen einer Reaktion dar; das vorliegende Material läßt jedoch auch für 148 gute Kristallisationsfähigkeit erwarten, so daß hier auf einen vom normalen Schema abweichenden Reaktionsverlauf geschlossen werden muß.

Auch die Umsetzung von Thioformyl-methylhydrazin (9b) mit Chlorameisensäuremethylester zeigte ein ähnlich negatives Ergebnis.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Darstellung der Ausgangsmaterialien

I. Substituierte Hydrazide

1. N-Benzoyl-N-phenylhydrazin [49,50]

2. N-Benzoyl-N-methylhydrazin [49]

3. N-Acetyl-N-phenylhydrazin [51]

II. Substituierte Thiohydrazide

1. N-Thioformyl-N-methylhydrazin (9b)

a) Thionameisensäure-äthylester [32]

b) Thiohydrazid (9b)

Der Lösung von 4.34 g (95.0 mMol) Methylhydrazin in 35 ccm Methanol tropfte man im Stickstoffstrom unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 7.650 g (85.0 mMol) Thionameisensäure-äthylester in 35 ccm Methanol zu. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Stickstoff aufbewahrt. Einengen im Vakuum lieferte 6.792 g rohes 9b als braunes Öl.

Zur Gehaltsbestimmung wurden 451 mg (5.0 mMol) des Rohmaterials mit 755 mg (5.0 mMol) p-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm Äthanol kurz aufgekocht. Nach Abkühlen wurden 663 mg (59%) des p-Nitrobenzylidenabkömmlings als gelbe Kristalle mit Schmp. 168-173° abgesaugt. Die Analysenprobe (Acetonitril) schmolz bei 179.5-180.5°.

$C_9H_9N_3O_2S$	Ber.	N	18.82
(223.3)	Gef.	N	18.63

6.341 g des braunen Öls wurden im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 75-95°/ 10^{-3} Torr destilliert: 3.811 g 9b als rotbraune Flüssigkeit.

2. 2-Methyl-thiobenzhydrazid (9a)

a) Natriumdithiobenzoat

Darstellung nach F. BECKE und H. HAGEN [52]. Zu einer auf Raumtemperatur abgekühlten

Lösung von 46 g (2.0 g-Atom) Natrium in 1025 ccm Methanol fügte man 64.0 g (2.00 g-Atom) Schwefel und tropfte während einer Stunde unter Rühren 115.0 ccm (1.00 Mol) Benzylchlorid zu; exotherme Reaktion. Die rotbraune Lösung wurde 10 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach Abkühlen saugte man vom Natriumchlorid ab, wusch mit Methanol nach und engte das Filtrat im Vakuum ein.

b) Thiobenzoyl-thioglykolsäure [53] (44a)

Man löste das in a) erhaltene Natriumdithiobenzoat in 600 ccm Wasser, versetzte unter Kühlung im Eisbad mit einer durch Soda neutralisierten Lösung von 99.2 g (1.05 Mol) Chloressigsäure und ließ das Reaktionsgemisch 48 Stdn. im Eisbad stehen. Nach Abtrennung von wenig dunklem Öl im Scheidetrichter wurde die wäßrige Phase mit konz. Salzsäure vorsichtig stark angesäuert: 144.2 g rotes Produkt mit Schmp. 118-122° und 1.30 g vom Schmp. 111-116°, zusammen 69% 44a, rein genug für die weiteren Umsetzungen. (Lit. [53]: Schmp. 127-128°).

c) Thiohydrazid 9a [54]

Zu 21.20 g (100 mMol) 44a, gelöst in 101 ccm 1n Natronlauge, fügte man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 5.10 g (110 mMol) Methylhydrazin in 30 ccm Wasser. Nach 30min. Rühren wurden 14.93 g 9a (90%) als fast farbloses Kristallpulver vom Schmp. 86-89°, rein genug für die weitere Verarbeitung, abgesaugt (Lit. [54]: Schmp. 91-92).

3. 2-Methyl-(p-dimethylaminothiobenz-hydrazid (9c)

a) p-Dimethylaminothiobenzoyl-piperidin

Eine Mischung von 59.70 g (400 mMol) p-Dimethylamino-benzaldehyd, 60.0 ccm (51.55 g, 606 mMol) Piperidin und 19.20 g (0.60 g-Atom) Schwefel wurden unter Rühren eine Stde. rückfließend gekocht. Die dunkelrote Lösung erstarrte vollkommen beim Abkühlen. Aus Methylenchlorid/Äthanol kamen 80.41 g gelbe Kristalle mit Schmp. 150-152° und 17.566 g, die bei 142-146° schmolzen, zusammen 99%. Das Material wurde ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt.

b) S-Carboxymethyl-(p-dimethylaminothiobenzoyl)-piperidinium-bromid

Man rührte eine Suspension von 32.3 g (130 mMol) p-Dimethylamino-thiobenzoyl-piperidin und 19.90 g (143 mMol) Bromessigsäure in 200 ccm abs. Benzol 24 Stdn. bei Raumtemperatur, wobei sich ein gelbes Öl abschied, das bald kristallisierte. Man

saugte ab und wusch mit Benzol und Äther: 51.23 g gelbe Kristalle mit Schmp. 109-112° (Zers.). Einengen der Mutterlauge im Vakuum ergab noch 3.729 g mit Schmp. 100-108° (Zers.), zusammen "109%" S-Carboxymethyl-(p-dimethylamino-thiobenzoyl)-piperidinium-bromid, das ohne Reinigung weiterverwendet wurde.

c) (p-Dimethylamino)-thiobenzoyl-thioglykolsäure (44c)

α) In eine Lösung von 23.30 g (60.2 mMol) S-Carboxymethyl-(p-dimethylaminothiobenzoyl)-piperidinium-bromid in 100 ccm abs. Äthanol wurde unter Rühren und Eiskühlung 4.5 Stdn. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Zusatz von 50 ccm abs. Äthanol bewahrte man über Nacht im Kühlschrank auf. Man saugte ab und wusch mit Äthanol und Wasser: 12.343 g orange Kristalle vom Schmp. 170-171° (Zers.). Einengen der Mutterlauge im Vakuum und Digerieren des Rückstandes mit Wasser ergab nochmals 1.013 g orange Kristalle mit Schmp. 134-140° (Zers.), zusammen 87% 44c. Die Hauptfraktion wurde aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: 10.561 g 44c, orange, glänzende Schuppen mit Schmp. 174-175° (Zers.) und 980 mg mit Schmp. 160-161° (Zers.) (Lit. [55]: Schmp. 168-172, Zers.).

β) Das Verfahren von LIEBER [55] - Umsetzung von (p-Dimethylaminophenyl)-magnesiumbromid mit Schwefelkohlenstoff und anschließend Chloressigsäure - brachte nur geringe Ausbeuten (16%, Lit. [55]: 54%). Auch bereitet die Darstellung der Grignard-Verbindung [56] Schwierigkeiten; sie gelingt nur mit Hilfe von Dibromäthan.

d) Thiohydrazid 9c

Zu einer Suspension von 22.94 g (90 mMol) 44c in 90 ccm 1n Natronlauge wurde unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 4.56 g (99 mMol) Methylhydrazin in 20 ccm Wasser gegeben. Nach 3stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurden 16.562 g 9c (88%) als gelbes Pulver mit Schmp. 108-111° abgesaugt. Aus Methanol gelbe Nadeln, die bei 115-116° schmolzen.

$C_{10}H_{15}N_3S$	Ber.	C	57.38	H	7.22	N	20.08
(209.3)	Gef.	C	57.19	H	7.17	N	19.59

Aus dem Filtrat von 9c wurden durch Ansäuern 308 mg (2%) des isomeren 3-Methyl-(p-dimethylamino-thiobenzoyl)-hydrazins gewonnen. Aus Isopropanol blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 130-132°.

$C_{10}H_{15}N_3S$	Ber.	C	57.38	H	7.22	N	20.08	
(209.3)	Gef.	C	57.41	H	7.06	N	19.06	(B 2 II)

4. 2-Methyl-(p-Chlor-thiobenz)-hydrazid 9d

a) p-Chlor-thiobenzoyl-piperidin [57]

Das Gemisch von 65.00 g (463 mMol) frisch dest. p-Chlorbenzaldehyd, 22.50 g (704 g-Atom) fein gepulvertem Schwefel und 75.0 ccm (64.50 g, 759 mMol) frisch dest. Piperidin wurde eine Stunde rückfließend gekocht. Nach Abkühlen wurde das semikristalline Material zerrieben, mit 500 ccm Wasser versetzt und unter Rühren mit konz. Salzsäure bis pH 2 angesäuert. Man saugte ab und wusch mit Wasser: 119.0 g ("107%") p-Chlor-thiobenzoyl-piperidin, gelbe Kristalle vom Schmp. 104-106.5° (Lit. [57]: 90%, Schmp. 108-109°).

b) S-Carboxymethyl-(p-chlorthiobenzoyl)-piperidinium-bromid [57]

119.0 g (~460 mMol) p-Chlor-thiobenzoyl-piperidin wurden in 150 ccm abs. Benzol weitgehend gelöst und unter Rühren mit 71.0 g (510 mMol) Bromessigsäure versetzt. Man beließ das Reaktionsgemisch 2 Tage bei Raumtemperatur, setzte dann 50 ccm abs. Äther zu und kühlte die Mischung im Eisbad ab. Der schwach-braune Kristallkuchen wurde abgesaugt, pulverisiert und mit abs. Äther gewaschen: 156.0 g S-Carboxymethyl-(p-chlorthiobenzoyl)-piperidinium-bromid (89%) vom Schmp. 149-150° (Lit. [57]: Schmp. 161-164°); direkte Weiterverwendung.

c) (p-Chlorthiobenzoyl)-thioglykolsäure (44d) [57]

In eine Lösung von 13.40 g (35.4 mMol) S-Carboxymethyl-(p-chlorthiobenzoyl)-piperidinium-bromid in 40 ccm abs. Äthanol leitete man unter Eiskühlung 4 Stdn. Schwefelwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, eine geringe Trübung abgesaugt. Man engte im Vakuum ein, wusch den roten Rückstand mit Wasser und saugte ab: 7.995 g (44d) (92%), rosa Kristalle mit Schmp. 105-110° (Lit. [57]: 82%, Schmp. 115-117°). rein genug für die weitere Verarbeitung.

d) Thiohydrazid 9d

Zu einer Suspension von 17.81 g 44d (72.0 mMol) in 73 ccm 1n Natronlauge fügte man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 3.69 g (80.0 mMol) Methylhydrazin in 15 ccm Wasser. Nach einstündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurden 12.265 g 9d (85%) als gelbbraunes Pulver mit Schmp. 103° (Sint. 95°) abgesaugt. Mehrmaliges Umlösen aus Äthanol/Petroläther ergab farblose Kristalle vom Schmp. 113-114°.

$C_8H_9ClN_2S$	Ber.	C	47.87	H	4.52	N	13.96
(200.7)	Gef.	C	48.14	H	4.44	N	13.70 (H 2)

5. 2-Methyl-thioacethydrazid (9e)

a) Thioacetyl-piperidin [58]

Zu 99.0 ccm (85.14 g, 1.00 Mol) Piperidin in 150 ccm Äther tropfte man unter Wasserkühlung und Rühren langsam 36.0 ccm (39.25 g, 500 mMol) Acetylchlorid in 50 ccm Äther. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Piperidinhydrochlorid abgesaugt und wiederholt mit Äther gewaschen. Destillation des Filtrates im Vakuum ergab bei 98-103°/12 mm 54.80 g (86%) Acetylpiperidin. Man versetzte das Acetylpiperidin (431 mMol) in 400 ccm Methylenchlorid mit 93.0 g Phosphorpentasulfid (418 mMol) und kochte unter Rühren 11 Stdn. am Rückflußkühler; baldige Bildung eines dicken, breiartigen Niederschlages. Man ließ erkalten, zersetzte unter Rühren einige Stdn. mit Wasser und trennte die Schichten. Nach mehrmaligem Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Methylenchlorid wurden die organischen Lösungen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde mit Petroläther (Sdp. 40-80°) gewaschen: 58.90 g (95%) Thioacetylpiperidin mit Schmp. 49-50.5°. Umkristallisieren der hellbraunen Plättchen aus Cyclohexan erhöhte den Schmp. auf 53-55.5° (Lit. [59]: 55-56°).

b) Thioacetyl-thioglykolsäure (44e) [57]

Man versetzte 57.20 g (400 mMol) Thioacetyl-piperidin in 400 ccm abs. Benzol mit 61.20 g (440 mMol) Bromessigsäure und ließ die anfangs eisgekühlte Mischung 36 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Man saugte ab und wusch mit Benzol: 117.0 g ("102%") S-Carboxymethyl-thioacetyl-piperidinium-bromid mit Schmp. 158-160° (Lit. [57]: Schmp. 168-169°); man verzichtete auf eine Umkristallisation und suspendierte 56.00 g (200 mMol) des Immoniumbromids in 400 ccm abs. Äthanol. Unter Eiskühlung und Rühren wurde 8 Stdn. Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei nach etwa 3 Stdn. eine klare Lösung entstand. Man beließ das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank und zog dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Wiederholtes Digerieren des Rückstandes mit siedendem Äther lieferte eine ätherische Lösung des Dithioesters. Man engte bis fast zur Trockne ein, saugte den Kristallbrei ab und digerierte mit Cyclohexan: 17.660 g 44e (59%) als orangegelbe Kristalle mit Schmp. 76-77° (Lit. [57]: Schmp. 80-81°).

c) Thiohydrazid 9e [54]

Zur Lösung von 17.25 g (115 mMol) Thioacetyl-thioglykolsäure in 117 ccm 1n Natronlauge fügte man unter Eiskühlung und Rühren langsam eine Lösung von 6.76 g (147 mMol) Methylhydrazin in 19.2 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde 2.75 Stdn. bei Raumtemperatur belassen, dann mit Eisessig neutralisiert und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde 8mal mit je 30 ccm Methylenchlorid extrahiert, die Extrakte wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen verblieben 11.100 g 9e (93%) als rosa Kristalle vom Schmp. 65-70°. Aus Tetrachlorkohlenstoff 7.445 g mit Schmp. 71-73°, 1.568 g vom Schmp. 68-71° und 826 mg, die bei 62-68° schmolzen (Lit. [54]: 79-80°).

6. 2-Phenyl-thiobenzhydrazid (9f) [12]

Die Lösung von 31.836 g N-Benzoyl-N-Phenylhydrazin (150 mMol) in 200 ccm Methylenchlorid wurde mit 33.345 g (150 mMol) Phosphorpentasulfid 3 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Man ließ erkalten, zersetzte unter Rühren einige Stdn. mit Wasser und trennte die Schichten. Nach mehrmaligem Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Methylenchlorid wurden die organischen Lösungen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kamen aus Methylenchlorid/Methanol 27.64 g 9f (81%) als gelbe Plättchen mit Schmp. 113-114°. (Lit. [12]: 115°).

7. 1-Thiono-2-amino-3.4-dihydroisochinolin (9g) [28]

III. Dithiocarbazinsäureester

1. 2-Methyl-dithiocarbazinsäure-methylester (129)

a) Dimethyltrithiocarbonat

Darstellung nach E. WERTHEIM [60]. Ein Gemisch von 800 ccm konz. Ammoniak und 160 ccm Schwefelkohlenstoff wurde 8 Stdn. lang kräftig gerührt. Nach Abtrennung des nicht umgesetzten CS_2 errechnete sich ein Verbrauch von 130 ccm (2.15 Mol) Kohlendisulfid. Die wäßrige Lösung versetzte man unter Eiskühlung und Rühren langsam mit 272 g (2.150 Mol) Dimethylsulfat. 15 Stdn. später wurde das gelbe Öl abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte trocknete man zuerst über Calciumchlorid, dann über Phosphorpentoxid. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum verblieben 94.40 g rohes Dimethyltrithiocarbonat als rotes Öl.

b) Umsetzung mit Methylhydrazin zu 129

Reaktion in Anlehnung an eine Vorschrift von J. SANDSTRÖM [61]. Der Lösung von 69.13 g (500 mMol) Dimethyltrithiocarbonat in 150 ccm Äther und 150 ccm Äthanol wurden 23.035 g (500 mMol) Methylhydrazin in 50 ccm Äther und 50 ccm Äthanol zugefügt. Durch Kühlen mit einem Eisbad wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und dann 10 Tage im Abzug aufbewahrt. 52.618 g 129, farblose Kristalle mit Schmp. 92-93° wurden abgesaugt, Einengen der Mutterlauge ergab noch 6.160 g, vom Schmp. 89-92°, zusammen 86 %. (Lit. [61]: Schmp. 93-94°).

2. 2-Benzyl-dithiocarbazinsäure-methylester (130) [62]

3. 3-Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester [63]

IV. Amidrazone

1. N^2,N^3-Diphenyl-benzamidrazon (55) [21]

2. N^2-Methyl-N^3-Benzolsulfonyl-benzamidrazon (52)

a) Benzoylsulfonyl-benzamid

Darstellung nach O. WALLACH [64]. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt vorteilhaft mit 1n Natronlauge. Bei Verwendung von 2n Natronlauge fällt die Ausbeute ab.

b) N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid (51) [64]

c) Amidrazon 52 [65]

Einer Lösung von 1.382 g (30.0 mMol) Methylhydrazin in 30 ccm abs. Chloroform ließ man 2.797 g (10.0 mMol) Benzol-sulfonyl-benzimidchlorid 51 in 100 ccm abs. Chloroform unter Rühren und guter Kühlung (Eis/Kochsalz-Bad) langsam zufließen. Nach zweistündigem Rühren bei etwa -8 bis -5° wurde über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Man saugte das abgeschiedene Methylhydrazin-hydrochlorid ab und wusch mit 30 ccm abs. Chloroform. Nach Einengen des Filtrates im Vakuum wurde der Rückstand in 30 ccm abs. Chloroform aufgenommen und wiederum im Vakuum eingeengt. Beim Degerieren des Rückstandes mit abs. Chloroform/Äther kamen 2.320 g 52 (80 %) mit Schmp. 105-106°. Umlösen aus trockenem Methylenchlorid/Äther ergab farblose Nadeln mit Schmp. 108-109°.

$C_{14}H_{15}N_3O_2S$	Ber.	C	58.11	H	5.22	N	14.52	
(289.4)	Gef.	C	58.41	H	5.28	N	14.11	(T 8.2)

d) N^1-(p-Nitrobenzyliden)-N^2-methyl-N^3-benzolsulfonyl-benzamidrazon (53)

Einer Lösung von 920 mg (20.0 mMol) Methylhydrazin in 10 ccm Acetonitril wurde unter Rühren eine Lösung von 1.398 (5.0 mMol) N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid (51) in 50 ccm Acetonitril langsam zugetropft. Man saugte das Methylhydrazin-hydrochlorid ab und engte im Vakuum ein. Das erhaltene Öl wurde in wenig Methanol gelöst, mit einer heißen Lösung von 755 mg (5.0 mMol) p-Nitrobenzaldehyd versetzt und kurz aufgekocht: 1.528 g gelbe Kristalle vom Schmp. 216° neben 100 mg mit Schmp. 208-209°, zusammen 77%. Die Analysenprobe schmolz nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol bei 217-217.5°.

$C_{21}H_{18}N_4O_4S$	Ber.	C	59.70	H	4.30	N	13.27	
(422.5)	Gef.	C	59.77	H	4.37	N	13.22	(U 4.2)

V. Isocyaniddichloride

1. Benzolsulfonyl-isocyaniddichlorid (35a) [66]

2. Benzoyl-isocyaniddichlorid (35b) [67]

3. p-Benzoyl-phenylisocyanid-dichlorid

a) p-Benzoyl-formanilid

Eine Lösung von 6.900 g (35.0 mMol) p-Aminobenzophenon [68] in 60.0 ccm (73.5 g, 1.60 Mol) 98proz. Ameisensäure wurde 5.5 Stdn. rückfließend gekocht. Man engte im Vakuum ein, der ölige Rückstand kristallisierte nach einigen Tagen und wurde nach Digerieren mit Äthanol abgesaugt: 4.150 g (53%) p-Benzoyl-formanilid als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 93-94°, das ohne weitere Untersuchung sofort weiterverarbeitet wurde.

b) Umsetzung zum Isocyaniddichlorid [69]

In 3.50 ccm (4.19 g, 31.0 mMol) frisch dest. Sulfurylchlorid und 9.00 ccm (14.72 g, 136 mMol) Thionylchlorid wurden unter leichter Kühlung und Rühren 6.975 g (31.0 mMol) p-Benzoyl-formanilid eingetragen (Innentemperatur 20-25°). Man rührte noch einen Tag bei Raumtemperatur und bewahrte das Reaktionsgemisch einen weiteren Tag bei Raum-

temperatur auf. Nach Einengen im Wasserstrahlvakuum wurde im Hochvakuum destilliert (starkes Schäumen!). Nochmalige Destillation (Sdp. 165-180°/0.1 mm) ergab 4.156 g (48 %) p-Benzoylphenyl-isocyaniddichlorid als farblose Flüssigkeit, die nach einem Tag zu einem blaßgelben Festkörper erstarrte: Schmp. 57° (Sint. 48°). (Lit. [69]: Sdp. 170 bis 180°/0.2 mm, kein Schmp.).

4. p-Nitrophenyl-isocyaniddichlorid wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. E. KÜHLE, Farbenfabriken BAYER AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

VI. Isothiocyanate

1. Benzolsulfonyl-senföl [70]

2. Tosylsenföl Für die Überlassung dieser Substanz danken wir den Farbenfabriken BAYER AG, Leverkusen.

3. Benzoyl-isothiocyanat [71]

4. Acetyl-senföl [72]

Zur Lösung von 20.50 g (211 mMol) Kaliumrhodanid in 210 ccm trockenem Aceton tropfte man unter Rühren langsam 33.20 g (422 mMol) Acetylchlorid. Nach fünfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Kaliumchlorid abgesaugt und das Filtrat am Rotavap eingeengt. Zweimalige Destillation (Sdp. 39-42°/21 Torr) lieferte 8.70 g (41 %) Acetylsenföl als farblose, tränenreizende Flüssigkeit (Lit. [72]: Sdp. 39.5-40.5°/21 mm).

5. p-Acetyl-phenylsenföl (97) [73]

6. p-Benzoyl-phenylsenföl (98)

Einer Suspension von 1.98 ccm (2.99 g, 26.0 mMol) Thiophosgen in 40 ccm Wasser wurden bei einer Innentemperatur von 13-15° unter kräftigem Rühren 3.950 g (20.0 mMol) p-Amino-benzophenon [68] in 20 ccm Chloroform langsam zugetropft. Man rührte noch 1.5 Stdn. bei 10°, trennte dann die organische Phase ab und wusch mehrmals mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein rosa Öl, das im Hochvakuum destilliert wurde: Sdp. 150-160°/0.01 mm,

4.231 g (89%). Das Material erstarrte zu einer farblosen Substanz vom Schmp. 74-75°. Die Analysenprobe wurde nochmals im Hochvakuum destilliert: Schmp. 80-81°.

$C_{14}H_9NOS$	Ber.	C	70.26	H	3.79	N	5.85
(239.3)	Gef.	C	70.56	H	3.74	N	5.67 (AV 3)

IR (KBr): NCS 2096/cm, CO 1639/cm.

7. N-Phenyl-benzimidoyl-isothiocyanat (88) [74]

8. p-Nitrophenyl-senföl [75]

VII. $\beta.\beta$-Dichlor-α-cyan-acrylsäuremethylester [66]

VIII. 2-(Cyano-methoxycarbonyl-methylen)-4-oxo-1.3-dithietan (122) [43]

In einer Suspension von 19.893 g (79.2 mMol) Di-Kaliumsalz des 1.1-Bismercapto-2-cyano-2-methoxycarbonyl-äthylens [76] in 120 ccm Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung und Rühren (Innentemperatur 10-15°) langsam 10 g Phosgen eingeleitet. Nach Ende der Reaktion (1.5 Stdn.) war die Temperatur auf 8° abgefallen. Man saugte das ausgeschiedene Kaliumchlorid ab und engte das Filtrat im Vakuum ein. (Badtemperatur 25°). Ausbeute: 9.615 g (60%) gelbbraunes Pulver mit Schmp. 91-95° (Zers.). (Lit. [43]: Schmp. 105-107°, Zers.).

IX. 1.3-Dipole

1. 5.6.8.8a.13.14.16.16a-Octahydro-s-tetrazino [6.1-a: 3.4-a'] diisochinolin (111) [38]

2. C-Methyl-N-phenyl-sydnon (117) [41]

B. Mesoionische 1.2.4-Triazol-3-thione 15

I. Darstellung mesoionischer 1.2.4-Triazol-3-thione

1. 1-Methyl-4.5-diphenyl-Abkömmling 29

Eine Lösung von 831 mg (5.0 mMol) 9a in 30 ccm abs. Benzol wurde mit 1.94 g (10.0 mMol) frisch hergestelltem Diphenylcarbodiimid [77] versetzt und 2 Stdn. rückfließend gekocht. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur saugte man

400 mg (30%) farbloses 29 vom Schmp. 278-280° ab; Identifizierung durch IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat [22]. Einengen der Mutterlauge im Vakuum und Umlösen aus Methanol ergab 135 mg Diphenylthioharnstoff, der durch IR-Vergleich identifiziert wurde.

2. 1.4.5-Triphenyl-Abkömmling 11

a) Aus $N^2.N^3$-Diphenyl-benzamidrazon (55) und CS_2/Dicyclohexylcarbodiimid

Einer Lösung von 1.435 g (5.0 mMol) 55 in 25 ccm abs. Tetrahydrofuran wurden bei -10° unter Rühren 2.00 ccm (33 mMol) Kohlendisulfid und 1.030 g (5.0 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid zugefügt. Man rührte das Gemisch 3 Stdn. lang bei einer Innentemperatur von -10° und saugte dann 1.452 g 11 (88%) als gelbe Kristalle mit Schmp. 291-297° ab. Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol erhöhte den Schmp. auf 306-307°. Das Spektrum war identisch mit dem einer authentischen Probe [22]. Die Mutterlauge von 11 ergab nach Umlösen aus Methanol 840 mg farblose Kristalle mit Schmp. 169-175°, die nicht weiter untersucht wurden. (Vermutlich Dicyclohexylthioharnstoff.)

b) Aus 2-Phenyl-benzhydrazid und N-Phenyl-benzimidoylisothiocyanat 88

α) 1.3.4.5-Tetraphenyl-1.2.4-triazolium-isothiocyanat (90) und 1-Benzoyl-1-phenyl-4-(N-phenyl)-benzimidoyl-thiosemicarbazid (89)

1. Ansatz: Nach GOERDELER [74] bereitete man aus 10.0 mMol Phenylbenzimidchlorid und 10.0 mMol Kaliumrhodanid N-Phenyl-benzimidoyl-isothiocyanat. Zur Lösung des rohen Isothiocyanats in 30 ccm Acetonitril fügte man eine Lösung von 2.120 g (10.0 mMol) N-Phenyl-N-benzoyl-hydrazin in 20 ccm Acetonitril und bewahrte das Reaktionsgemisch 5 Tage bei Raumtemperatur auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand aus Methanol/Isopropanol umkristallisiert: 2.296 g 90 (53%), farblose Kristalle mit Schmp. 307-309°, und 379 mg 89 als farblose Kristalle vom Schmp. 157° (Zers.). Analysenrein (aus Methanol/Isopropanol) schmolz 90 bei 314°.

$C_{27}H_{20}N_4S$	Ber.	C 74.97	H 4.66	N 12.95			
(432.5)	Gef.	C 75.12	H 4.56	N 12.97	(AE 2)		

IR (KBr): NCS 2055/cm

Eine Lösung von 90 in Methanol ergibt mit Ferrichlorid die für Rhodanide typische Rotfärbung.

Das Thiosemicarbazid 89 schmolz auch nach Umlösen aus Isopropanol/Petroläther unverändert bei 157° (Zers.).

$C_{27}H_{22}N_4OS$	Ber.	C 71.99	H 4.92	N 12.43			
(450.5)	Gef.	C 72.09	H 5.48	N 12.19	(AE 2e)		

IR (KBr): NH 3226/cm, CO 1660/cm

2. Ansatz: Zur Lösung des aus 100 mMol Phenyl-benzimid-chlorid und 100 mMol Kaliumrhodanid bereiteten rohen N-Phenyl-benzimidoyl-isothiocyanats in 100 ccm Acetonitril fügte man 21.20 g (100 mMol) N-Phenyl-N-benzoyl-hydrazin in 100 ccm Acetonitril. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. unter Eiskühlung und dann noch 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Man saugte 34.580 g (77 %) farbloses 89 mit Schmp. 145° (Zers.) ab. Aus der Mutterlauge kamen 3.800 g farblose Kristalle vom Schmp. 294-304° und 3.201 g vom Schmp. 287-297°, zusammen 16 % 90.

β) Thermolyse von 89 zum Triazolthion 11

1.352 g (3.0 mMol) 89 wurden eine Stunde auf 160° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde aus Methanol umkristallisiert: 150 mg 11 (15 %) als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 282-307° (Zers.) und 235 mg (18 %) 90 gleichfalls in Form blaßgelber Kristalle mit Schmp. 275-298°. Die Identifizierung erfolgte in beiden Fällen durch IR-Vergleich.

γ) Reduktion von 90 mit Natriumboranat: 1.3.4.5-Tetraphenyl-4.5-dihydro--1.2.4-triazol (92)

Eine Suspension von 432 mg (1.0 mMol) 90 und 189 mg (5.0 mMol) Natriumboranat in 50 ccm Äthanol wurde 54 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absaugen vom anorganischen Material engte man im Vakuum ein und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol: 300 mg 92 als gelbgrüne Kristalle mit Schmp. 113-115° und 30 mg vom Schmp. 111-114°, zusammen 88 %. Identifiziert wurde durch Mischprobe und IR-Vergleich mit einem nach HUISGEN et al. [36] bereiteten Präparat.

3. 1.5-Diphenyl-4-(p-acetylphenyl)-Abkömmling 99

Die Lösung von 686 mg (3.0 mMol) 9f und 532 mg (3.0 mMol) p-Acetyl-phenylsenföl in 50 ccm Acetonitril wurde 7.5 Stdn. rückfließend gekocht. Man engte im Vakuum ein und brachte den öligen Rückstand mit Methanol zur Kristallisation: 478 mg 99 in Form gelber Kristalle mit Schmp. 280° (Sint. 260°). Einengen der Mutterlauge im Vakuum und Umlösen aus Isopropanol lieferte weitere 69 mg mit Schmp. 235-240°, zusammen 49 %.

Die aus Methanol/Isopropanol kristallisierte Analysenprobe schmolz bei 282° (Sint. 267°).

$C_{22}H_{17}N_3OS$	Ber.	C	71.13	H	4.62	N	11.31
(371.4)	Gef.	C	71.46	H	4.36	N	11.01 (AV 4)

IR (KBr): CO 1685/cm

4. 1.5-Diphenyl-4-(p-benzoylphenyl)-Abkömmling 100

a) Aus N-Thiobenzoyl-N-phenylhydrazin (9f) und p-Benzoyl-phenylsenföl (98)

686 mg (3.0 mMol) 9f und 718 mg (3.0 mMol) 98 in 40 ccm Acetonitril kochte man 5.5 Stdn. am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurden 711 mg (55%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 304-305° abgesaugt. Eine aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 307° (Zers.).

$C_{27}H_{19}N_3OS$	Ber.	C	74.81	H	4.42	N	9.69
(433.5)	Gef.	C	75.24	H	4.51	N	9.67 (AV 4)

IR (KBr): CO 1654/cm

b) Aus Diphenylbenzamidrazon 55 und p-Benzoyl-phenylsenföl (98)

Eine Lösung von 862 mg (3.0 mMol) 55 und 718 mg (3.0 mMol) 98 in 25 ccm Acetonitril bewahrte man 24 Stdn. bei Raumtemperatur auf. 990 mg gelbe Kristalle, IR-identisch mit 100, wurden abgesaugt. Einengen der Mutterlauge ergab weitere 49 mg vom Schmp. 307° (Zers.), zusammen 80%.

c) Aus 4.5-Diphenyl-2-(p-benzoyl-anilino)-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (101)

Zu 235 mg (0.5 mMol) 101 (S. 82), gelöst in 30 ccm Methanol, fügte man unter Rühren 0.28 ccm (2.0 mMol) Triäthylamin. Die Lösung färbte sich tiefrot. Man rührte noch eine Stde. bei Raumtemperatur und engte dann im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in Äthanol gelöst und 6 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. 120 mg 100, gelbe Nadeln mit Schmp. 304-305°, wurden abgesaugt. Mehrtägiges Aufbewahren der Mutterlauge bei Raumtemperatur lieferte weitere 55 mg vom Schmp. 307°. Gesamtausbeute 82%. Die Identität mit dem oben beschriebenen Präparat wurde durch IR-Vergleich bestätigt.

5. 1-Methyl-5-phenyl-4-(p-nitrophenyl)-Abkömmling 107

α) Aus N-Thiobenzoyl-N-methylhydrazin (9a) und p-Nitrophenylsenföl

Eine Lösung von 830 mg (5.0 mMol) 9a und 900 mg (5.0 mMol) p-Nitrophenyl-isothiocyanat in 40 ccm Acetonitril wurde 23 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei die anfangs entstandene tiefrote Färbung allmählich wieder verblaßte. Nach Einengen im Vakuum kristallisierte man aus Methylenchlorid/Methanol 758 mg (49%) eines Gemisches aus gelben und orangen Kristallen mit Schmp. 268-270° (schwarz). Aus der Mutterlauge wurde eine geringe Menge gelber Kristalle mit Schmp. 145° gewonnen, die nicht weiter untersucht wurden. Analysenrein (Methylenchlorid/Methanol) schmolz 107 bei 280-281°.

$C_{15}H_{12}N_4O_2S$	Ber.	C	57.68	H	3.87	N	17.94
(312.3)	Gef.	C	57.88	H	3.77	N	18.09 (E 17)

b) Durch Umlagerung des isomeren mesoionischen Thiadiazolimins 105

Man kochte eine Lösung von 213 mg 105 (0.68 mMol) (vgl. S. 82) in 50 ccm abs. Äthanol 5 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Aufbewahren über Nacht engte man im Vakuum ein, digerierte mit wenig Methanol und saugte 152 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 273-274° ab. Das Filtrat wurde wieder im Vakuum eingeengt, erneut in 10 ccm abs. Äthanol gelöst und nochmals 6 Stdn. rückfließend gekocht. Man ließ über Nacht stehen und zog das Lösungsmittel im Vakuum ab. Mit Isopropanol kamen 47 mg orange Kristalle, die nach dem IR-Spektrum geringfügig verunreinigtes 107 darstellen. Gesamtausbeute 93%. Umlösen der ersten Fraktion aus Methanol erhöhte den Schmp. auf 278°. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

6. 1.5-Diphenyl-4-(p-nitrophenyl)-Abkömmling 108

a) Aus N-Thiobenzoyl-N-phenylhydrazin (9f) und p-Nitrophenylsenföl

1. Ansatz: 1.142 g (5.0 mMol) 9f und 900 mg (5.0 mMol) p-Nitrophenylsenföl ließ man 25 Stdn. in 30 ccm siedendem Acetonitril reagieren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: 776 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 307-308° (Zers.) und 102 mg mit Schmp. 287° (Zers., Sint. 222°), zusammen 72% 108 bezogen auf umgesetztes 9f. (Aus der Mutterlauge isolierte man 396 mg (1.7 mMol) unverändertes Ausgangsmaterial 9f; Identifizierung durch Mischprobe.)

Eine aus Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 307-308° (Zers.).

$C_{20}H_{14}N_4O_2S$	Ber.	C	64.15	H	3.77	N	14.96
(374.4)	Gef.	C	64.19	H	3.87	N	14.85 (E 7)

IR (KBr): CS 1350/cm

2. Ansatz: Man rührte eine Lösung von 685 mg (3.0 mMol) 9f und 540 mg (3.0 mMol) p-Nitrophenylsenföl 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach wenigen Minuten färbte sich die anfangs gelbe Lösung rot und entwickelte Schwefelwasserstoff. Einengen der nun wieder gelben Lösung im Vakuum und Waschen mit Methanol ergab 640 mg (57%) 108 als gelbe Kristalle mit Schmp. 274° (Zers., Sint. 262°), die nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol bei 303° (Zers.) schmolzen.

b) Aus Benzoyl-phenylhydrazin und p-Nitrophenylsenföl

α) 1-Phenyl-4-(p-nitrophenyl)-1-benzoyl-thiosemicarbazid

Eine Mischung von 1.060 g (5.0 mMol) N-Benzoyl-N-phenylhydrazin, 901 mg (5.0 mMol) p-Nitrophenylsenföl und 40 ccm Acetonitril wurde 8.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Einengen im Vakuum erhielt man 1.780 g gelbes 1-Phenyl-1-benzoyl-4-(p-nitrophenyl)-thiosemicarbazid (91%) mit Schmp. 150-152° (Zers.), zweiter Schmp. 260-280°. Umlösen aus Acetonitril/Isopropanol erhöhte den Zersetzungspunkt auf 152°.

$C_{20}H_{16}N_4O_3S$	Ber.	C	61.21	H	4.11	N	14.28
(392.4)	Gef.	C	61.31	H	4.60	N	13.37 (E 3)

IR (KBr): NH 3307/cm, CO 1652/cm.

β) Thermolyse zu 108

1.129 g (2.88 mMol) 1-Phenyl-1-benzoyl-4-(p-nitrophenyl)-thiosemicarbazid wurden in Substanz eine Stunde auf 160° (Badtemperatur) erwärmt. Die erkaltete Schmelze kristallisierte man aus Methylenchlorid/Methanol: 643 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 303-304° (Zers.) und 131 mg mit Schmp. 297° (Zers.), zusammen 72% 108. Weiteres Umlösen steigerte den Schmp. auf 307-308° (Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

c) Aus Nitrophenyl-benzimidchlorid und Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester

Zur Lösung von 992 mg (5.0 mMol) Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester und 1.00 ccm Triäthylamin (7.2 mMol) in 15 ccm Acetonitril wurden unter Wasserkühlung und Rühren portionsweise 1.304 g (5.0 mMol) N-(p-Nitrophenyl)-benzimidchlorid gegeben. Man rührte

das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur, saugte dann ab und wusch mit Acetonitril und Wasser: 1.228 g 109 als gelbe Kristalle mit Zersetzungspunkt 125-127.5° und 75 mg mit Zersetzungspunkt 127-130°, zusammen 61%.
211 mg (0.5 mMol) 109 wurden 60 Min. auf 130-150° (Badtemperatur) erhitzt. Die rote Kristallmasse kristallisierte man aus Methylenchlorid/Methanol: 61 mg (32%) 108, gelbe Kristalle mit Schmp. 285-288° (Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

d) Durch Umlagerung des isomeren mesoionischen Thiadiazolimins 106

1. Ansatz: Äthanol-Katalyse. Man kochte eine Suspension von 374 mg (1.0 mMol) 106 in 40 ccm abs. Äthanol 13 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler. Nach Aufbewahren über Nacht saugte man 198 mg 108 als gelbe Kristalle mit Schmp. 312° (Zers.) ab. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt, erneut in 30 ccm abs. Äthanol gelöst und nochmals 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht: 26 mg gelbe Kristalle 108 mit Schmp. 310° (Zers.). Einengen der Mutterlauge im Vakuum ergab 70 mg eines Gemisches aus überwiegend roten und wenigen gelben Kristallen mit Schmp. 207-208°. Ausbeute 74% (bezogen auf umgelagertes Material). Identifiziert wurde durch IR-Vergleich.

2. Ansatz unter Piperidin-Katalyse. 374 mg (1.0 mMol) 106, 45 mg (0.53 mMol) Piperidin, 50 ccm abs. Äthanol, 5.5 Stdn. Kochen am Rückflußkühler. 297 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 310° (Zers.) wurden abgesaugt. Nach Einengen der Mutterlauge im Vakuum kamen mit Methanol 13 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 295-300° (Zers.), zusammen 83% 108.

3. Ansatz unter Anilin-Katalyse

Eine Mischung von 562 mg (1.5 mMol) 106, 50 ccm abs. Äthanol und 139 mg (1.5 mMol) Anilin wurde 5.5 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen saugte man 414 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 307° (Zers.) ab. Aus dem Filtrat gewann man durch Einengen weitere 53 mg mit Schmp. 305° (Zers.), zusammen 83% 108. (Identifizierung durch IR-Vergleich.)

e) Umsetzung von 108 mit Methyljodid: Methylthio-triazolium-jodid 110

Eine Lösung von 172 mg (0.46 mMol) 108 in 25 ccm Acetonitril und 0.125 ccm (2.0 mMol) Methyljodid wurde eine Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Einengen im Vakuum versetzte man mit Äther und saugte 229 mg (96%) 110 als farblose Kristalle mit Schmp. 225° (Zers.) ab. Eine aus Methanol umkristallisierte Analysenprobe zersetzte

sich bei 221-227° allmählich.

$C_{21}H_{17}N_4O_2S_2J$	Ber.	C	48.84	H	3.32	N	10.85
(516.4)	Gef.	C	48.98	H	3.16	N	10.64

II. Versuche zur Darstellung mesoionischer 4-Arylsulfonyl- und 4-Benzoyl-1.2.4-triazol-3-thione

1. 1-Methyl-5-phenyl-4-benzolsulfonyl-Abkömmling 54

a) Aus N^2-Methyl-N^1-benzolsulfonyl-benzamidrazon (52) und Thiophosgen

Der Lösung des aus 2.3 mMol Methylhydrazin und 5.0 mMol N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid bereiteten Amidrazons 52 in 20 ccm Acetonitril (vgl. S. 57) ließ man nach Versetzen mit 3.0 ccm (1.64 g, 16.0 mMol) Triäthylamin unter Eiskühlung und Rühren langsam 0.38 ccm (0.572 g, 5.0 mMol) Thiophosgen in 5 ccm Acetonitril zufließen. Nach 24 Std. bei Raumtemperatur wurden 634 mg Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, nach Einengen im Vakuum weitere 320 mg, zusammen 74 %. Aufarbeitung der Mutterlauge ergab nur ein nicht kristallisierbares Öl.

b) Aus N^2-Methyl-N^1-benzolsulfonyl-benzamidrazon (52) und Kohlendisulfid: Mesoionisches 4-Methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazol-2-thion (60)

Eine gemäß S. 57 aus 4.0 mMol N-Benzolsulfonyl-benzimidchlorid und 16.0 mMol Methylhydrazin dargestellte Lösung des rohen Amidrazons 52 in 20 ccm abs. Tetrahydrofuran wurde mit 2.5 ccm (2.50 g, 33.0 mMol) Schwefelkohlenstoff und einer Lösung von 792 mg (4.0 mMol) Diäthylcarbodiimid [78] in 5 ccm abs. Tetrahydrofuran versetzt. Man ließ 2 Tage bei Raumtemperatur stehen und engte dann im Vakuum ein: Gelbes Öl, aus dem nach Zusatz von Methanol 121 mg (15 %) des blaßgelben Thiadiazolthions 60 mit Schmp. 295-296° kristallisierten. Identifizierung durch IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat [12].

2. 1.5-Diphenyl-4-benzolsulfonyl-Abkömmling 66: 3-Phenyl-3-benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester (65)

Zu 992 mg (5.0 mMol) 3-Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester in 10 ccm Acetonitril und 1.00 ccm (728 mg, 7.2 mMol) Triäthylamin tropfte man eine Lösung von 1.499 g (5.0 mMol) des Imidchlorids 51 in 25 ccm Acetonitril. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur wurden 426 mg rotbraune Kristalle vom Schmp. 196-197° (Zers.) abgesaugt.

Aus der Mutterlauge isolierte man nach Einengen im Vakuum und Ausfällen mit Äther 711 mg farbloses Pulver, Schmp. 170° (Zers.), das, wie die erste Fraktion, nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol, durch IR-Vergleich als 3-Phenyl-3-benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester (65) (79%) identifiziert wurde.

3. 1-Methyl-5-phenyl-4-benzoyl-Abkömmling 78

a) N^X-Methyl-N^3-benzoyl-benzamidrazon

2.436 g (10.0 mMol) N-Benzoyl-benzimidchlorid, nach TITHERLEY [79] aus Dibenzamid [80] gewonnen, wurden in 25 ccm Acetonitril gelöst und langsam einer Lösung von 1.840 g (40.0 mMol) Methylhydrazin in 15 ccm Acetonitril zugetropft. Nach Absaugen vom Methylhydrazin-hydrochlorid engte man das Filtrat im Vakuum ein, löste den Rückstand nochmals in Acetonitril und engte erneut im Vakuum ein. Nach Aufnehmen in 20 ccm Acetonitril wurde die Lösung geteilt.

b) Umsetzung mit Thiophosgen: 3-Methyl-5-phenyl-1.3.4-oxadiazolin-2-thion (77)

Eine Hälfte der unter a) beschriebenen Lösung wurde unter Eiskühlung und Rühren mit 5.00 ccm Triäthylamin und 0.50 ccm (6.5 mMol) Thiophosgen versetzt. 8 Stdn. später saugte man von 1.055 g Triäthylammoniumchlorid ab und engte im Vakuum ein. Nach Anreiben mit Methanol erhielt man 144 mg 77 (15%) in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 120-122°. Umlösen aus Isopropanol erhöhte den Schmp. auf 124°. (Lit. [81]: Schmp. 124-125°). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem eines nach J. SANDSTRÖM und I. WENNERBECK [81] bereiteten Präparats.

c) Umsetzung mit p-Nitrobenzaldehyd: 1-Methyl-3-phenyl-5-(p-nitrophenyl)-1.2.4-triazol (75)

Die andere Hälfte der unter a) beschriebenen Lösung wurde im Vakuum eingeengt, dann in Methanol aufgenommen, mit einer Lösung von 755 mg (5.0 mMol) p-Nitrobenzaldehyd in Methanol versetzt und kurz aufgekocht. Einengen im Vakuum ergab 433 mg gelbe Nadeln mit Schmp. 149-150°. Nach Umkristallisieren aus Isopropanol schmolz die Analysenprobe bei 156-157° (Lit. [28]: Schmp. 156.5-157.5°). Das IR-Spektrum war deckungsgleich mit dem eines authentischen, aus N-Methyl-C-phenyl-nitrilimin und p-Nitro-benzonitril gewonnenen Präparats [28].

$C_{15}H_{12}N_4O_2$	Ber.	C	64.27	H	4.32	N	19.99
(280.3)	Gef.	C	64.32	H	4.57	N	19.84 (AC 3.1)

Mol. Gew. (osmometrisch in Aceton): 284

4. 1.5-Diphenyl-4-benzoyl-Abkömmling 80: 3-Phenyl-3-benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester (65)

Zu 1.983 g (10.0 mMol) 3-Phenyl-dithiocarbazinsäure-methylester und 2.00 ccm (1.46 g, 14.5 mMol) Triäthylamin in 20 ccm Acetonitril wurde eine Lösung von 2.436 g (10.0 mMol) N-Benzoyl-benzimidchlorid (72) in 20 ccm Acetonitril unter Rühren langsam zugetropft. Man rührte 6 Stdn. bei Raumtemperatur und ließ über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Das ausgeschiedene Triäthylammoniumchlorid wurde abgesaugt; eine weitere Fraktion kam nach Einengen des Filtrates im Vakuum auf ~1/4 des Volumens. Völliges Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ergab einen braunen Rückstand, der aus Isopropanol umkristallisiert wurde: 731 mg 65, braune Kristalle mit Schmp. 175-180° (Zers.) und 2.219 g 65 als farblose Kristalle vom Schmp. 182-185° (Zers.), zusammen 98%. Umlösen aus Methanol/Acetonitril erhöhte den Schmp. auf 192-193° (Zers.) (2.074 g, 69%). Identifizierung durch IR-Vergleich als 3-Phenyl-3-benzoyl-dithiocarbazinsäure-methylester (65).

C. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-imine 16

I. Darstellung mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-2-imine

1. 4-Methyl-5-phenyl-2-benzolsulfonylimino-Abkömmling 46

a) Aus 2-Methyl-thiobenzhydrazid (9a) und Benzolsulfonylisocyanid-dichlorid (35a)

α) 4-Methyl-5-phenyl-2-(benzolsulfonylamino)-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (45)

Eine Lösung von 332 mg (2.0 mMol) 9a und 476 mg (2.0 mMol) frisch destl. 35a in 30 ccm (über Calciumchlorid) getrocknetem Chloroform wurde 4 Stdn. unter Rühren rückfließend gekocht. Nach Kühlen mit Trockeneis saugte man 640 mg (87%) farblose Kristalle mit Schmp. 169-171° (Zers.) ab, die direkt zur Analyse gegeben wurden.

$C_{15}H_{14}N_3O_2S_2]Cl$	Ber.	C	48.96	H	3.83	N	11.42
(367.9)	Gef.	C	49.08	H	3.73	N	11.58 (R 4.4)

β) Thiadiazoliumsalz 45 und Deprotonierung zum Thiadiazolimin 46

2.620 g (11.0 mMol) 35a in 50 ccm (über Calciumchlorid) getrocknetem Chloroform wurden mit 1.662 g (10.0 mMol) 9a versetzt und unter Rühren 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Zusatz von 20 ccm trockenem Chloroform ließ man 2 Tage bei

Raumtemperatur stehen und saugte dann 3.380 g farbloses Hydrochlorid 45 mit Schmp. 160-168° (Zers.) ab. Beim Waschen mit warmem Wasser erfolgte Deprotonierung zu 3.000 g 46 (91 %), bezogen auf beide Stufen), farblose Kristalle mit Schmp. 166.5-167.5°. Eine aus Methanol umkristallisierte Probe schmolz bei 168.5-169°.

$C_{15}H_{13}N_3O_2S_2$	Ber.	C	54.36	H	3.96	N	12.68
(331.4)	Gef.	C	54.41	H	3.92	N	12.87 (R 4)

b) Aus N-Thiobenzoyl-N-methylhydrazin (9a) und Benzolsulfonylsenföl

Eine Lösung von 665 mg (4.0 mMol) 9a und 797 mg (4.0 mMol) Benzolsulfonylsenföl in 25 ccm Acetonitril wurde 4 Stunden unter Rühren rückfließend gekocht. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ergab 1.264 g (96 %) gelbbraunes 46 mit Schmp. 145° (Sint. 136°). Umkristallisieren aus Methanol/Isopropanol lieferte 1.053 g (79 %) farbloses Produkt mit Schmp. 164°. Man identifizierte durch IR-Vergleich.

c) Thermolyse-Versuch

994 mg (3.0 mMol) 46 wurden 40 Min. lang auf 180° (Badtemperatur) erhitzt. Nach Erkalten kristallisierten aus Methanol 891 mg (90 %) unverändertes Ausgangsmaterial mit Schmp. 166-167°. Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe.

d) Abbauversuche mit RANEY-Nickel

1. Ansatz: 2.980 g (9.0 mMol) 46, suspendiert in 50 ccm Äthanol, wurden mit überschüssigem RANEY-Nickel 4 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur erhitzte man kurz zum Sieden und saugte das Nickel noch heiß ab. Aus dem abgekühlten Filtrat kamen 2.056 g farblose Kristalle mit Schmp. 167-168°. Einengen der Mutterlauge ergab 282 mg vom gleichen Schmp., zusammen 78 % 46. Identifizierung durch IR-Vergleich.

2. Ansatz: 1.990 g (6.0 mMol) 46 in 50 ccm Äthanol wurden mit überschüssigem RANEY-Nickel unter Rühren 6.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abnutschen vom Nickel engte man das grüne Filtrat im Vakuum stark ein und saugte 1.207 g (61 %) farbloses 46 mit Schmp. 165-166° ab. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

Die Mutterlauge wurde mit 0.29 ccm (0.324 g, 2.4 mMol) Phenylsenföl versetzt und zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Auch nach Einengen im Vakuum konnte man kein kristallines Produkt fassen.

e) Reprotonierung zum Thiadiazoliumsalz 45

Man löste 100 mg (3.0 mMol) 46 in 3.00 ccm konz. Salzsäure. Nach Einengen im Vakuum nahm man den kristallinen Rückstand mit Äther auf und saugte 107 mg (96 %) farblose Kristalle mit Schmp. 172-174.5° ab. Die Identität mit 45 wurde durch IR-Vergleich gesichert.

2. 4.5-Diphenyl-2-benzolsulfonylimino-Abkömmling 48

Eine Lösung von 914 mg (4.0 mMol) 9f und 797 mg (4.0 mMol) Benzolsulfonylsenföl in 25 ccm Acetonitril wurde 4 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umlösen des Rückstandes aus Methanol/Isopropanol isolierte man 1.226 g (78 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 189-190°. Die Analysenprobe (aus Methanol/Isopropanol) schmolz bei 191-192°.

$C_{20}H_{15}N_3O_2S_2$	Ber.	C	61.04	H	3.85	N	10.68
(393.5)	Gef.	C	61.35	H	3.91	N	10.61 (V 3)

3. 4-Methyl-5-phenyl-2-tosylimino-Abkömmling 47

a) Aus Thiobenzoyl-methylhydrazin (9a) und Tosylsenföl

Eine Lösung von 665 mg (4.0 mMol) 9a und 857 mg (4.0 mMol) Tosylsenföl in 25 ccm Acetonitril wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Einengen im Vakuum ergab ein gelbes Öl, das nach einigen Stunden kristallisierte: 1.380 g (100 %) farbloses Kristallpulver mit Schmp. 177-180°. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol lieferte 1.196 g farblose Nadeln mit Schmp. 182-184° und 66 mg vom Schmp. 180°, zusammen 91 %. Die Analysenprobe (Methanol) schmolz bei 184°.

$C_{16}H_{15}N_3O_2S_2$	Ber.	C	55.63	H	4.38	N	12.17
(345.4)	Gef.	C	55.54	H	4.39	N	11.98 (V 4)

b) Umsetzung mit Benzylamin: Mesoionisches 1-Methyl-4-benzyl-5-phenyl--1.2.4-triazol-3-thion (62)

Man erhitzte eine Mischung von 1.036 g (3.0 mMol) 47 und 5.50 ccm (5.400 g, 50.3 mMol) Benzylamin 11.5 Stdn. auf 100° (Badtemperatur). Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur destillierte man den Überschuß Benzylamin im Vakuum ab. Mit Isopropanol kamen 437 mg (52 %) 62 als farblose Kristalle mit Schmp. 199-201°. Aus Methylenchlorid/Isopropanol wurde umkristallisiert: 389 mg (46 %) mit Schmp. 203.5-206°.

Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat [28].

4. 4.5-Diphenyl-2-tosylimino-Abkömmling 49

a) Aus N-Thiobenzoyl-N-phenylhydrazin (9f) und Tosylsenföl

Man erhitzte eine Lösung von 914 mg (4.0 mMol) 9f und 857 mg (4.0 mMol) Tosylsenföl in 25 ccm Acetonitril 5 Stdn. zum Sieden. Nach Einengen im Vakuum erhielt man ein gelbes Öl, das durch Anreiben zur Kristallisation gebracht wurde: 1.535 g (94%) gelbes Pulver mit Schmp. 193-196°. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 1.356 g gelbe Blättchen vom Schmp. 200-201° und 106 mg mit Schmp. 195-197°, zusammen 90%. Das Analysenpräparat (aus Methanol) schmolz bei 200-201°.

$C_{21}H_{17}N_3O_2S_2$	Ber.	C	61.89	H	4.20	N	10.31
(407.5)	Gef.	C	62.00	H	4.06	N	10.54 (V 5)

b) Aus N^2-N^3-Diphenyl-benzamidrazon (55) und Tosylsenföl

866 mg (3.0 mMol) 55 und 644 mg (3.0 mMol) Tosylsenföl, gelöst in 20 ccm Acetonitril, wurden 8 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Einengen im Vakuum erhielt man einen gelben Rückstand, der durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol und Extraktion mit heißem Isopropanol teilweise aufgetrennt werden konnte: 189 mg 49 (15%) in Form gelber Kristalle mit Schmp. 180-182°; die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

Daneben wurden 413 mg farblose Kristalle mit Schmp. 257° (Sint. 200°) und 172 mg farblose Kristalle mit Schmp. 287°, zusammen 42% mesoionisches 3-Tosylimino-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazol (96), isoliert. Umlösen aus Methanol/Isopropanol erhöhte den Schmp. auf 290-291°.

$C_{27}H_{22}N_4O_2S$	Ber.	C	69.50	H	4.75	N	12.01
(466.5)	Gef.	C	69.74	H	4.71	N	12.08 (V 6 b)

5. 5-Methyl-4-phenyl-2-tosylimino-Abkömmling 87

a) Durch Cycloaddition von Tosylsenföl an C-Methyl-N-phenyl-sydnon (117)

Man rührte eine Lösung von 881 mg (5.0 mMol) C-Methyl-N-phenyl-sydnon und 2.143 g (10.0 mMol) frisch dest. Tosylsenföl in 20 ccm abs. Benzol 2 Tage bei Raumtemperatur. Nach Einengen im Vakuum kamen mit Eisessigester 766 mg (44%) rote Kristalle mit Schmp. 160-174° (Zers.), die aus Methanol umkristallisiert wurden. 516 mg ockerfarbige

Blättchen mit Schmp. 199-200° und 36 mg, Schmp. 195-196°, zusammen 32 %. Entfärbung mit Aktivkohle/Methanol lieferte farblose, silbrig glänzende Schuppen, die bei 199° schmolzen.

$C_{16}H_{15}N_3O_2S_2$	Ber.	C	55.63	H	4.38	N	12.17
(345.4)	Gef.	C	55.67	H	4.40	N	11.93 (AW 4.3)

b) Aus N-Acetyl-N-phenylhydrazin und Tosylsenföl

α) 1-Phenyl-1-acetyl-4-tosyl-thiosemicarbazid (86)

Eine Lösung von 1.072 g (5.0 mMol) Tosylsenföl und 750 mg (5.0 mMol) N-Acetyl-N-phenylhydrazin in 70 ccm Acetonitril wurde 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Einengen im Vakuum ergab 1.691 g 86 (93 %) als farbloses Pulver mit Schmp. 154-155° (Zers.). Der Zersetzungspunkt ist stark von der Heizgeschwindigkeit abhängig.

β) Thermolyse zum Thiadiazolimin 87

1.691 g (4.8 mMol) 86 wurden in Substanz 30 Min. auf 160° erhitzt. Nach Erkalten der Schmelze kristallisierten aus Methanol 1.060 g 87 (64 %) als blaßgelbe Schuppen mit Schmp. 199°. Man identifizierte durch IR-Vergleich.

6. 4-Methyl-5-phenyl-2-benzoylimino-Abkömmling 40

a) Aus 2-Methyl-thiobenzhydrazid (9a) und Benzoylisocyanid-dichlorid (35 b)

α) 4-Methyl-5-phenyl-2-benzoylamino-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (39)

Man kochte eine Lösung von 830 mg (5.0 mMol) 9a und 1.010 g (5.0 mMol) Benzoyl-isonitril-dichlorid in 50 ccm trockenem Chloroform 6 Stdn. unter Rühren am Rückfluß-kühler. 1.500 g (90 %) farbloses 39 mit Schmp. 228° (Zers.) wurden abgesaugt. Umlösen aus Methanol/Acetonitril blieb ohne Einfluß auf den Schmelzbereich.

$C_{16}H_{14}N_3OS]Cl$	Ber.	C	57.91	H	4.25	N	12.69
(331.8)	Gef.	C	57.85	H	4.21	N	12.29 (X 6.2)

IR (KBr): CO 1663/cm

β) Deprotonierung zum Thiadiazolimin 40

1. Ansatz: 1.417 g (4.27 mMol) 39 lieferten beim Digerieren mit Wasser 703 mg (87 %, bezogen auf umgesetztes Material) farbloses 40 (IR-Vergleich) mit Schmp. 259-264°.

Durch Einengen des Filtrates im Vakuum gewann man 507 mg unverändertes Ausgangsmaterial 39 zurück.

2. Ansatz: Eine Suspension von 663 mg (2.0 mMol) 39 in 30 ccm Acetonitril und 2.76 ccm (20.0 mMol) Triäthylamin lieferte nach 43stündigem Rühren bei Raumtemperatur 514 mg (87 %) farbloses 40 mit Schmp. 269-270°. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

b) Aus 2-Methyl-thiobenzhydrazid (9a) und Benzoylsenföl

Eine Lösung von 830 mg (5.0 mMol) 9a und 816 mg (5.0 mMol) Benzoylsenföl in 25 ccm Acetonitril wurde 4 Stdn. zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 1.349 g (91 %) farbloses 40 mit Schmp. 268-271° abgesaugt. Die Analysenprobe, aus Acetonitril, schmolz bei 269-270°.

$C_{16}H_{13}N_3OS$	Ber.	C	65.06	H	4.44	N	14.23
(295.3)	Gef.	C	64.79	H	4.46	N	14.13 (X 3.1)

c) Aus Benzoyl-methylhydrazin und Benzoylsenföl

α) 1-Methyl-1.4-dibenzoyl-thiosemicarbazid (82)

Zu einer Lösung von 750 mg (5.0 mMol) N-Benzoyl-N-methylhydrazin in 10 ccm Acetonitril fügte man unter Eiskühlung und Rühren 816 mg (5.0 mMol) Benzoylsenföl. Rasche Kristallisation; nach 1.5 Stdn. wurden 1.072 g farblose Kristalle mit Schmp. 151-153° abgesaugt und mit Isopropanol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum gewann man noch 461 mg 1-Methyl-1.4-dibenzoyl-thiosemicarbazid (82) mit Schmp. 157-159°, zusammen 83 %. Das Material wurde ohne Reinigung weiter umgesetzt.

β) Thermolyse zum Thiadiazolimin 40

627 mg (2.0 mMol) 82 wurden in Substanz 15 Min. auf 170° (Badtemperatur) erhitzt. Die erkaltete Schmelze kristallisierte man aus Methylenchlorid/Methanol: 516 mg 40 als farblose Kristalle mit Schmp. 259-262°, sowie 17 mg mit Schmp. 218-223° (trüb), zusammen 90 %. Die Identifizierung erfolgte wieder durch IR-Vergleich.

d) Reprotonierung zum Thiadiazoliumsalz 39

Man rührte eine Suspension von 590 mg (2.0 mMol) 40 in 50 ccm Acetonitril und 0.80 ccm (10.0 mMol) konz. Salzsäure 7.5 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach 2 Tagen bei Raumtemperatur wurden 290 mg farblose Kristalle vom Schmp. 227° (Zers.), IR-identisch mit 39, abgesaugt. Einengen der Mutterlauge im Vakuum und Umlösen aus Methanol/

Acetonitril ergab nochmals 259 mg mit Schmp. 227° (Zers.), zusammen 83%. Identifizierung durch IR-Vergleich.

e) Umsetzungsversuche mit Methyljodid

1. Ansatz: Eine Suspension von 590 mg (2.0 mMol) 40 in 30 ccm Acetonitril und 0.38 ccm (855 mg, 6.0 mMol) Methyljodid wurde 2 Tage bei Raumtemperatur belassen. 530 mg (90%) farbloses Ausgangsmaterial (Schmp. 266-270°) wurden unverändert abgesaugt. Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe.

2. Ansatz: Man erhitzt 590 mg (2.0 mMol) 40 in 2.00 ccm (4.40 g, 31.0 mMol) Methyljodid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Nach Abdampfen des Methyljodids verblieben 600 mg farblose Kristalle vom Schmp. 248-254°. Umlösen aus Acetonitril erhöhte den Schmp. auf 266-270°. Die Identität mit 40 wurde durch Mischprobe gesichert.

f) Reduktionsversuch: 40 und RANEY-Nickel

Eine Lösung von 886 mg (3.0 mMol) 40, in 50 ccm Äthanol wurde mit überschüssigem RANEY-Nickel 3 Stdn. unter Rühren rückfließend gekocht. Nach Absaugen vom Nickel fügte man zu einer Hälfte des Filtrats 1.00 ccm Phenylsenföl. Nach 14 Tagen bei Raumtemperatur engte man die Lösung ein und isolierte farblose Kristalle vom Schmp. 269-271°. Die Mischprobe ergab Identität mit dem Ausgangsmaterial.

g) Alkalische Hydrolyse von 40: 1-Methyl-5-phenyl-1.2.4-triazol-3-thion (84)

Eine Lösung von 443 mg (1.5 mMol) 40 und 400 mg (10.0 mMol) Ätznatron in 4 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol wurde 8.75 Stdn. rückfließend gekocht. Man bewahrte über Nacht bei Raumtemperatur auf und engte dann im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und von Trübungen abgesaugt. Ansäuern des Filtrates mit konz. Salzsäure lieferte 380 mg farblose Kristalle mit Schmp. 184-187°. 250 mg davon wurden aus Methanol umgelöst: 149 mg 84 (79%), farblose Kristalle mit Schmp. 201-213°, IR-identisch mit einem authentischen Präparat [28]. Die Verbindung schmilzt notorisch unscharf [28] (teilw. Zers.?). Aus der Mutterlauge ließ sich Benzoesäure isolieren.

h) Alkalische Hydrolyse von 1-Methyl-1.4-dibenzoyl-thiosemicarbazid (82), der Zwischenstufe bei der alkalischen Hydrolyse von 40

Den unter g) beschriebenen Bedingungen entsprechend wurde die Lösung von 627 mg 82 (2.0 mMol) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (400 mg Natriumhydroxyd, 4 ccm Wasser, 20 ccm Äthanol) 8.5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht engte man

im Vakuum ein und nahm den Rückstand in Wasser auf. Ansäuern mit Salzsäure führte zur Abscheidung von 505 mg farbloser Kristalle mit weitem Schmelzbereich (84 und Benzoesäure). 400 mg dieses Rohgemisches lieferten beim Umlösen aus Methanol 225 mg 84 (entsprechend 74%) als farblose Nadeln mit Schmp. 206-212°. Das IR-Spektrum bewies die Identität mit authentischem Material [28]. Aus der Kristallisationsmutterlauge konnte Benzoesäure isoliert werden.

7. 4.5-Diphenyl-2-benzoylimino-Abkömmling 69

a) Aus Phenylthiosemicarbazid und Benzoylchlorid nach FROMM [27]

α) 4.5-Diphenyl-2-benzoylamino-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (67)

Man kochte eine Mischung von 3.350 g (20 mMol) 1-Phenyl-thiosemicarbazid, 23.0 ccm (28.0 g, 200 mMol) Benzoylchlorid und 150 ccm Chloroform 5.5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Absaugen von 770 mg (4.6 mMol) Ausgangsmaterial mit Schmp. 190° (Zers.) gewann man durch Einengen des Filtrates im Vakuum ein gelbgrünes Öl, das zu einem Kristallbrei erstarrte. Dieser wurde dreimal mit je 10 ccm 1n Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen. 4.082 g farbloses Material wurden abgesaugt und aus Methanol/Isopropanol umkristallisiert: 1.150 g 67, farblose Kristalle mit Schmp. 227-232° (Zers.) und 975 mg mit Schmp. 235-240° (Zers.) zusammen 35% (bezogen auf umgesetztes Thiosemicarbazid). Die Analysenprobe (aus Methanol/Isopropanol) schmolz bei 235-237° (Zers.).

$C_{21}H_{16}N_3OS]Cl$	Ber.	C	64.03	H	4.09	N	10.67
(393.9)	Gef.	C	63.89	H	4.35	N	10.46 (AD 2. b ML)

Aus der Mutterlauge von 67 isolierte man 2.316 g farblose Kristalle vom Schmp. 110-115°, die nicht weiter untersucht wurden (vermutlich Benzoesäure).

β) Thiadiazoliumsalz 67 und Deprotonierung zum Thiadiazolimin 69

Eine Lösung von 350 mg (2.1 mMol) 1-Phenyl-thiosemicarbazid und 9.85 ccm (12.00 g, 85.5 mMol) Benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform wurde 2 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum saugte man einen farblosen Niederschlag ab. Dieser wurde 2 Stdn. mit 50 ccm 1n Natronlauge gerührt. Man saugte 284 mg (38%) 69 gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 214-215° ab. Umkristallisieren aus Isopropanol erhöhte den Schmp. auf 216-217°. Identifizierung durch Mischprobe und IR-Vergleich.

b) Aus N-Thiobenzoyl-N-phenylhydrazin (9f) und Benzoylisonitril-dichlorid (35b)

α) 4.5-Diphenyl-2-benzoylamino-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (67)

Eine Lösung von 685 mg (3.0 mMol) 9f und 606 mg (3.0 mMol) Benzoylisonitril-dichlorid in 25 ccm Acetonitril wurde 6 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach Einengen im Vakuum isolierte man 1.150 g (97%) farbloses 67 mit Schmp. 210-213°. Umlösen aus Methanol/Isopropanol erhöhte den Schmp. auf 230-236° (Zers.), 803 mg (68%). Nach weiterem Umkristallisieren schmolz die Substanz bei 242-246° (Zers.).

Die Zuordnung als 67 gründet sich auf die Deprotonierung zu 69. Das IR-Spektrum zeigt gegenüber dem Spektrum der aus Phenylthiosemicarbazid und Benzoylchlorid oder durch Reprotonierung von 69 dargestellten Präparate geringe Abweichungen im Gebiet zwischen 700-1000/cm.

β) Deprotonierung zum Thiadiazolimin 69

Man rührte eine Lösung von 375 mg (0.95 mMol) 67 in 10 ccm Methanol und 1.00 ccm (7.2 mMol) Triäthylamin 2 Stdn. bei Raumtemperatur. 110 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 215-216.5° wurden abgesaugt. Einengen der Mutterlauge ergab nochmals 148 mg vom Schmp. 216-218°, zusammen 76%. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

c) Aus N-Thiobenzoyl-N-phenylhydrazin (9f) und Benzoylsenföl

1.142 g (5.0 mMol) 9f und 816 mg (5.0 mMol) Benzoylsenföl, gelöst in 25 ccm Acetonitril, beließ man über Nacht bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten isolierte man durch Absaugen 1.044 g gelbgrüne Nadeln mit Schmp. 215-217°. Aus der Mutterlauge kamen nach Einengen und Umlösen aus Isopropanol noch 390 mg 69 mit Schmp. 200-215°, zusammen 80%. Rekristallisation aus Methanol/Isopropanol steigerte den Schmelzbereich auf 216-217°.

$C_{21}H_{15}N_3OS$	Ber.	C	70.55	H	4.23	N	11.75
(357.4)	Gef.	C	70.70	H	4.22	N	11.62 (X 8)

d) Aus N^2.N^3-Diphenyl-benzamidrazon (55) und Benzoylsenföl

1. Ansatz: Man kochte eine Lösung von 866 mg (3.0 mMol) 55 und 490 mg (3.0 mMol) Benzoylsenföl in 40 ccm Acetonitril 7.5 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der Rückstand mit Methanol digeriert und abgesaugt: 791 mg 69 als

gelbe Kristalle mit Schmp. 214-216° und 143 mg mit Schmp. 216-217°, zusammen 87%. IR-Vergleich sicherte die Zuordnung.

2. Ansatz: Der gleiche molare Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann 8 Stdn. rückfließend gekocht. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umlösen des Rückstandes aus Methanol lieferte 666 mg 69 (62%), gelbe Kristalle mit Schmp. 190-196° und 64 mg (5%) farbloses 1.3.4.5-Tetraphenyl-1.2.4-triazolium-thiocyanat (90) vom Schmp. 310°.
Nach Umlösen aus Methanol erhielt man 69 in Form gelber Würfel oder grüngelber Nadeln vom Schmp. 216-217°. Die Identität wurde durch IR-Vergleich gesichert.

Das Thiocyanat 90 schmolz nach Umlösen aus Methanol/Isopropanol bei 311°. Das IR-Spektrum bestätigte die Identität mit dem auf S.61 beschriebenen Präparat.

e) Reprotonierung zum 4.5-Diphenyl-2-benzoylamino-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (67)

1. Ansatz: Durch Rühren einer Suspension von 715 mg (2.0 mMol) 69 in 50 ccm Acetonitril mit 0.80 ccm (10.0 mMol) konz. Salzsäure erhielt man eine klare Lösung. Nach Einengen im Vakuum kamen mit Isopropanol 705 mg 67 (90%) als farblose Kristalle mit Schmp. 224-232° (Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

2. Ansatz (Hydrolyseversuch): Ein Gemisch von 715 mg (2.0 mMol) 69, 10.0 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Äthanol wurde 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Einengen der Lösung im Vakuum und Zusatz von Isopropanol ergab 225 mg 67 als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 224-226° (Zers.); nach weiterem Einengen der Mutterlauge kamen mit Essigester nochmals 461 mg vom Schmp. 226-229° (Zers.) zusammen 87%. Man identifizierte durch IR-Vergleich.

f) Alkalische Hydrolyse des Thiadiazolimins 69

α) 1-Phenyl-1.4-dibenzoyl-thiosemicarbazid (83) durch Hydrolyse von 69

Eine Mischung von 715 mg (2.0 mMol) 69, 112 mg (2.0 mMol) Kaliumhydroxyd, 30 ccm Äthanol und 30 ccm Wasser kochte man 3 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler, wobei eine farblose Lösung entstand. Nach dem Erkalten saugte man 89 mg farbloses 83 mit Schmp. 177-178° ab. Das Filtrat wurde mit 2n Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Nach Absaugen von 296 mg des Hydrochlorids von 83 mit Schmp. 187-189° stumpfte man mit Natriumbicarbonat auf pH 5 ab und erhielt weitere 149 mg des Hydrochlorids.

Das Hydrochlorid wurde mit 1.00 ccm (7.2 mMol) Triäthylamin in 20 ccm Äthanol 3 Stdn. gerührt. Man saugte 76 mg farbloses 83 mit Schmp. 176-179° ab und isolierte aus der Mutterlauge noch 167 mg 83 mit Schmp. 173-175°. Gesamtausbeute 44% (Lit.[27]: Schmp. 188°). Identitätsnachweis: siehe β)!

β) Unabhängige Synthese des 1.4-Dibenzoyl-1-phenyl-thiosemicarbazids (83)

Eine Lösung von 1.060 g N-Benzoyl-N-phenylhydrazin (5.0 mMol) und 816 mg Benzoylsenföl (5.0 mMol) in 50 ccm Acetonitril wurde 3.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht saugte man 1.839 g farbloses 83 (98%) mit Schmp. 170° (Zers.) ab. Die aus Methanol/Isopropanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 173.5-175° (Zers.).

$C_{21}H_{17}N_3O_2S$	Ber.	C	67.19	H	4.57	N	11.20
(375.4)	Gef.	C	66.99	H	4.61	N	11.41 (X 4)

IR-Vergleich bestätigte die Identität mit dem durch Hydrolyse erhaltenen Präparat.

γ) 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-3-thion (85) durch Hydrolyse von 69

Die Lösung von 400 mg Natriumhydroxyd (10.0 mMol) in 4 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol wurde mit 715 mg 69 (2.0 mMol) 8.5 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht engte man das klare, farblose Reaktionsgemisch im Vakuum ein und löste den Rückstand in Wasser. Ansäuern mit konz. Salzsäure lieferte 561 mg farbloser, unscharf schmelzender Kristalle. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 390 mg 85 (77%) mit Schmp. 191-192.5°.

$C_{14}H_{11}N_3S$	Ber.	C	66.38	H	4.38	N	16.59
(253.3)	Gef.	C	66.65	H	4.55	N	16.57

Aus der Kristallisationsmutterlauge wurde Benzoesäure isoliert.

δ) Alkalische Cyclisierung des 1-Phenyl-1.4-dibenzoyl-thiosemicarbazids (83) zu 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-3-thion (85)

Wie unter γ) beschrieben wurden 752 mg 83 (2.0 mMol) mit 400 mg Natriumhydroxyd (10.0 mMol) in 4 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol 8.5 Stdn. in der Siedehitze umgesetzt. Man beließ das klare Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur, engte dann im Vakuum ein und nahm den Rückstand in Wasser auf. Ansäuern mit konz. Salzsäure brachte 661 mg farblose, unscharf schmelzende Kristalle. 450 mg davon wurden aus

Methylenchlorid/Methanol zu 270 mg 85 (entsprechend 78%) mit Schmp. 191-192.5° umgelöst.
Einengen der Kristallisationsmutterlauge lieferte Benzoesäure.

g) Umsetzungsversuch mit Anilin

826 mg (2.3 mMol) 69 wurden in 0.91 ccm (10.0 mMol) Anilin, 10 ccm Acetonitril 4.5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Stehen über Nacht wurden 486 mg gelbe Würfel mit Schmp. 215-217° abgesaugt. Das Filtrat engte man im Vakuum ein. Mit Methanol kamen 114 mg gelbe Würfel vom Schmp. 204-205°, zusammen 73% unverändertes Startmaterial 69. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

8. Benzoylimino-dihydroisochinolino-Abkömmling 70

a) Tetrazin-Derivat 111 und Benzoylsenföl

α) Benzoylamino-dihydroisochinolino-thiadiazolium-thiocyanat 114

1. Ansatz: Die Lösung von 1.462 g (5.0 mMol) 111 und 3.264 g (20.0 mMol) Benzoylsenföl in 40 ccm trockenem Chloroform wurde 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man ließ erkalten und saugte 866 mg 114 farbloses Pulver vom Schmp. 230-235° (Zers.) ab. Nach Einengen des Filtrates kamen 1.201 g gelbe Kristalle mit Schmp. 145-193°, die aus Methanol/Acetonitril umkristallisiert 700 mg farblose Kristalle mit Schmp. 200-210° (Sint. 180°) ergaben; zusammen mit der ersten Fraktion 43% 114. Analysenrein (aus Methanol/Acetonitril) schmolz 114 bei 234° (Zers.).

$C_{18}H_{14}N_4OS_2$	Ber.	C	58.99	H	3.86	N	15.29
(366.4)	Gef.	C	58.93	H	3.72	N	16.10 (X 20 b)

IR (KBr): NCS 2067/cm, CO 1660/cm.

Die Mutterlauge von 114 wurde eingedampft; aus Methanol/Acetonitril kamen 675 mg (22%) des Isochinolin-Abkömmlings 70 in Form gelber Kristalle mit Schmp. 190-196° (Sint. 177°). Weiteres Umlösen (Methanol) steigerte den Schmelzbereich auf 240-242°. Die Identität wurde durch IR-Vergleich gesichert (s. unten, β).

2. Ansatz: Man rührte eine Suspension von 1.462 g (5.0 mMol) 111 in 3.264 g (20.0 mMol) Benzoylsenföl und 50 ccm Acetonitril 80 Stdn. bei Raumtemperatur. 1.843 g 114, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 224-227° (Zers.), wurden abgesaugt. Einengen der Mutterlauge und Umlösen des Rückstandes aus Methanol/Acetonitril ergab weitere

131 mg mit Schmp. 236° (Zers., Sint. 215°), zusammen 54% 114. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich und Mischprobe.

β) Deprotonierung zum Thiadiazolimin 70

Zur Suspension von 733 mg (2.0 mMol) 114 in 40 ccm Methanol fügte man unter Rühren 0.69 ccm (5.0 mMol) Triäthylamin. Man rührte eine Stde. bei Raumtemperatur und saugte dann 434 mg gelbes Pulver vom Schmp. 241-242° ab. Aus der Mutterlauge isolierte man 126 mg vom gleichen Schmp. zusammen 91% 70. Die Analysenprobe (Methanol) schmolz gleichfalls bei 241-242°.

$C_{17}H_{13}N_3OS$	Ber.	C	66.38	H	4.27	N	13.67
(307.4)	Gef.	C	66.40	H	4.34	N	13.33 (X 20 c)

b) 2-Amino-tetrahydroisochinolin-thion 9g und Benzoylisocyanid-dichlorid

α) Benzoylamino-dihydroisochinolino-thiadiazolium-chlorid 68

Eine Lösung von 892 mg (5.0 mMol) 9g und 1.010 g (5.0 mMol) N-Dichlormethylenbenzamid in 20 ccm Acetonitril wurde 4.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man saugte 992 mg farblose Kristalle 68 mit Schmp. 244-246° (Zers.) ab. Einengen der Mutterlauge ergab 346 mg 68, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 242-248° (Zers.), zusammen 78%. Eine aus Methanol/Acetonitril umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 266-268° (Zers.).

$C_{17}H_{14}N_3OS]Cl$	Ber.	C	59.38	H	4.10	N	12.24
(343.8)	Gef.	C	59.52	H	4.07	N	12.44 (X 21)

IR (KBr): CO 1650/cm

β) Deprotonierung zum Thiadiazolimin 70

Zu 688 mg 68 (2.0 mMol) in 20 ccm Methanol fügte man unter Rühren 0.73 ccm (5.2 mMol) Triäthylamin. Man saugte nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur 507 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 241-242° ab. Aus dem Filtrat wurden 60 mg mit Schmp. 228-231° gewonnen. Gesamtausbeute: 92% 70. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

c) Reprotonierung zum Thiadiazolium-chlorid 68

Das Gemisch von 307 mg (1.0 mMol) 70, 20 ccm Acetonitril und 0.40 ccm (5.0 mMol) konz. Salzsäure wurde 2 Stdn. gerührt. Man saugte 289 mg farblose Kristalle mit

Schmp. 268-269° (Zers.) ab. Aus der Mutterlauge gewann man noch 60 mg mit Schmp. 249-257° (Zers.), zusammen "100%". Die Identität mit der oben (S. 81) beschriebenen Substanz wurde durch IR-Vergleich gesichert.

9) 4-Methyl-5-phenyl-2-acetylimino-Abkömmling 71

Man kochte eine Lösung von 830 mg (5.0 mMol) 9a und 505 mg (5.0 mMol) Acetylsenföl in 25 ccm Acetonitril 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach Einengen im Vakuum wurde der Rückstand aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert: 157 mg (13%) gelbe Kristalle mit Schmp 167-171°. Die Analysenprobe (aus Äthanol/Petroläther) schmolz bei 178-180°.

$C_{11}H_{11}N_3OS$	Ber.	C	56.63	H	4.75	N	18.02
(233.4)	Gef.	C	56.47	H	4.91	N	17.96 (AF 4)

10. 4.5-Diphenyl-2-(p-benzoyl-phenyl)-imino-Abkömmling 102

a) 4.5-Diphenyl-2-(p-benzoyl-anilino)-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (101)

Eine Lösung von 1.685 g (7.4 mMol 9f und 2.055 g (7.4 mMol) p-Benzoylphenyl-isonitril-dichlorid in 80 ccm Acetonitril wurde 23 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurden 1.411 g Kristalle vom Schmp. 253-257° (Zers.) abgesaugt. Durch Einengen der Mutterlauge erhielt man nochmals 253 mg mit Schmp. 244-246° (Zers.), zusammen 48% 101. Zur Analyse kristallisierte man aus Methanol/Acetonitril: Schmp. 272-264° (Zers.).

$C_{27}H_{20}N_3OS]Cl$	Ber.	C	68.99	H	4.29	N	8.94
(470.0)	Gef.	C	65.76	H	4.37	N	9.39 (AV 6)

IR (KBr): CO 1647/cm.

b) Deprotonierung

Die unter Umlagerung zum Triazolthion 100 verlaufende Deprotonierung ist auf S. 63 beschrieben.

11. 4-Methyl-5-phenyl-2-(p-nitrophenyl)-imino-Abkömmling 105

a) 4-Methyl-5-phenyl-2-(p-nitrophenyl)-amino-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (103)

830 mg (5.0 mMol) 9a und 1.095 g (5.0 mMol) p-Nitrophenyl-isocyanid-dichlorid wurden 4 Stdn. in 50 ccm siedendem Acetonitril zur Reaktion gebracht. Nach Aufbe-

wahren über Nacht saugte man gelbe Kristalle (1.332 g) vom Schmp. 227° (Zers.) ab. Durch Einengen der Mutterlauge gewann man noch 37 mg, die bei 222° (Zers.) schmolzen. Gesamtausbeute: 78 %. Das Analysenpräparat (aus Methanol/Acetonitril) schmolz bei 227° (Zers.).

$C_{15}H_{13}N_4O_2S]Cl$	Ber.	C	51.65	H	3.75	N	16.07
(348.8)	Gef.	C	51.88	H	3.76	N	15.92 (E 19)

b) Deprotonierung zum Thiadiazolimin 105

349 mg (1.0 mMol) 104 rührte man in 20 ccm Methanol 2 Stdn. mit 0.55 ccm (4.0 mMol) Triäthylamin. 215 mg rote Kristalle mit Schmp. 174-175° wurden abgesaugt. Einengen der Mutterlauge im Vakuum ergab nach Zusatz von etwas Methanol 28 mg rote Kristalle, die bei 173-175° schmolzen, zusammen 78 % 105. Weiteres Konzentrieren der Mutterlauge lieferte 9 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 207-209°, die nicht weiter untersucht wurden.

Zur Analyse wurde ein eigener Ansatz mit hochgereinigten Substanzen ausgeführt: 221 mg (0.63 mMol) 104, suspendiert in 15 ccm dest. Methanol, wurden unter Rühren mit 0.35 ccm (2.5 mMol) dest. Triäthylamin versetzt. Nach 2.5stündigem Rühren bei Raumtemperatur saugte man feine rote Nadeln ab, wusch mit dest. Methanol und trocknete im Hochvakuum bei 20°; Schmp. 175°.

$C_{15}H_{12}N_4O_2S$	Ber.	C	57.68	H	3.87	N	17.94
(312.3)	Gef.	C	57.48	H	3.83	N	17.76 (E 20.3)

c) Umlagerung zum Triazolthion 107

Die Umlagerung ist auf S. 64 beschrieben.

12. 4.5-Diphenyl-2-(p-nitrophenyl)-imino-Abkömmling 106

a) 4.5-Diphenyl-2-(p-nitroanilino)-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (104)

Man kochte eine Lösung von 1.142 g (5.0 mMol) 9f und 1.095 g (5.0 mMol) p-Nitrophenyl-isocyanid-dichlorid in 50 ccm Acetonitril 5 Stdn. unter Rückfluß. 947 mg gelbe Nadeln mit Schmp. 259-260° (Zers.) wurden nach dem Erkalten abgesaugt. Aus der Mutterlauge isolierte man durch Einengen noch 217 mg mit Schmp. 264-268° (Zers.) und 373 mg mit Schmp. 260-262° (Zers.), zusammen 75% 104. Analysenrein (aus Methanol/Acetonitril) schmolz 104 bei 279° (Zers.).

$C_{20}H_{15}N_4O_2S]Cl$	Ber.	C	58.45	H	3.68	N	13.63
(410.9)	Gef.	C	58.76	H	3.71	N	13.52 (E 5.3)

b) Deprotonierung zum Thiadiazolimin 106

1.400 g (3.4 mMol) 104 und 2.00 ccm (14.5 mMol) Triäthylamin rührte man in 90 ccm Methanol 30 Min. bei Raumtemperatur 840 mg rote Kristalle mit Schmp. 208-210° (Zers.) wurden abgesaugt. Das Filtrat engte man im Vakuum ein: 331 mg rote Kristalle (mit wenigen gelben Nadeln durchsetzt) mit Schmp. 204-205° (Zers.). Gesamtausbeute: 92% 106.

Zur Analyse wurde ein eigener Ansatz mit sorgfältig gereinigten Materialien durchgeführt: Man versetzte eine Suspension von 166 mg (0.40 mMol) 104 (Schmp. 279°) in 10 ccm dest. Methanol mit 0.14 ccm (1.0 mMol) dest. Triäthylamin. Nach einer Stunde saugte man ab, wusch mit dest. Methanol und trocknete im Hochvakuum über Phosphorpentoxid: Schmp. 209-210° (Zers.).

$C_{20}H_{14}N_4O_2S$	Ber.	C	64.15	H	3.77	N	14.96
(374.4)	Gef.	C	64.35	H	3.74	N	14.70 (E 11.3)

c) Reprotonierung zum Thiadiazoliumsalz 104

Zu einer Suspension von 374 mg (1.0 mMol) 106 in 40 ccm Acetonitril fügte man unter Rühren 0.40 ccm (5.0 mMol) konz. Salzsäure. Nach 4.5 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur saugte man 291 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 275-276° (Zers.) ab. Einengen des Filtrats lieferte 126 mg mit Schmp. 256-258° (Zers.), zusammen (101%) 104. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

d) Umsetzungsversuch mit Methyljodid

Man rührte eine Suspension von 150 mg (0.40 mMol) 106 in 40 ccm Essigester 33 Stdn. mit 0.125 ccm (284 mg, 2.0 mMol) Methyljodid. 104 mg rote Kristalle mit Schmp. 204-206° (Zers.) wurden abgesaugt. Mischprobe ergab Identität mit dem Ausgangsmaterial 106. Nach Einengen des Filtrates im Vakuum erhielt man noch 32 mg rote Kristalle, IR-identisch mit 106.

e) Umlagerung zum Triazolthion 108

Die Umlagerungsversuche sind auf S. 66 beschrieben.

II. Versuche zur Darstellung des mesoionischen 5-Methyl-4-phenyl-1.3.4-thiadiazol-2-benzoylimins:

Umsetzung von C-Methyl-N-phenyl-sydnon (117) mit Benzoylsenföl

Man kochte eine Lösung von 881 mg (5.0 mMol) C-Methyl-N-phenyl-sydnon (117) und 1.645 g (10.1 mMol) Benzoylsenföl in 20 ccm abs. Benzol 27 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Einengen im Vakuum kamen mit Methanol 130 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 238° (Zers.). Einengen der Mutterlauge ergab 50 mg vom Schmp. 225-227° (Zers.). Eine aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 238° (Zers., Sint. 225°). Die Natur der Verbindung ist unbekannt. Qualitativ läßt sich in der Substanz eindeutig Schwefel nachweisen.

Gef. C 61.00 H 4.14 N 11.12 (AW 4.3)

D. Mesoionische 1.2.4-Triazol-3-imine 18

1. 1.4.5-Triphenyl-3-phenylimino-Abkömmling 118

Man bewahrte eine Lösung von 866 mg (3.0 mMol) 55 und 582 mg (3.0 mMol) frisch bereitetem Diphenylcarbodiimid [77] in 30 ccm Acetonitril 4 Tage bei Raumtemperatur auf. Nach Konzentrieren der schwarzen Lösung im Vakuum wurde mit Äther gewaschen: 1.022 g (88 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 223°. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol erhöhte den Schmp. auf 235°. (Lit. [82]: 231-232°). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat [82].

2. 1.4.5-Triphenyl-3-benzoylimino-Abkömmling 119

Eine Lösung von 862 mg (3.0 mMol) 55 und 606 mg (3.0 mMol) Benzoyl-isonitril-dichlorid in 30 ccm Acetonitril wurde 7.5 Stdn. rückfließend gekocht. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte 1.325 g (97 %) des farblosen Hydrochlorids von 119 mit Zersetzungspunkt 80°. Man löste in 30 ccm Methanol und ließ unter Rühren 1.00 ccm (7.2 mMol) Triäthylamin zufließen. Nach Anreiben und Kühlen konnten 724 mg farblose Blättchen mit Schmp. 308° (Zers.) abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge isolierte man 232 mg graue Blättchen mit Schmp. 302-306° (Zers.), zusammen 77 % 119. Eine aus Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 309° (Zers.).

$C_{27}H_{20}N_4O$	Ber.	C	77.85	H	4.82	N	13.45	
(416.5)	Gef.	C	77.76	H	4.90	N	13.28	(X 12.3)

3. 1.4.5-Triphenyl-3-tosylimino-Abkömmling 96

Beschreibung der Verbindung im Abschnitt C I 4b auf S. 72.

E. Mesoionische 2-(Cyano-methoxycarbonyl)-methylen-1.3.4-thiadiazole

1. 4-Methyl-5-(p-dimethylamino-phenyl)-Abkömmling 120

Eine Lösung von 418 mg (2.0 mMol) 9c und 360 mg β.β-Dichlor-α-cyan-acrylsäure-methylester in 10 ccm Acetonitril wurde mit 1.00 ccm (7.2 mMol) Triäthylamin 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur saugte man ein Gemisch von farblosem Triäthylammoniumchlorid und gelbem, feinkristallinem Material ab. Durch Waschen mit Wasser wurde das Hydrochlorid abgetrennt: 389 mg (62%) gelbes 120 mit Schmp. 300° (Zers.) blieben ungelöst. Zur Analyse kristallisierte man aus Methylenchlorid/Methanol: Schmp. 300-301° (Zers.).

$C_{15}H_{16}N_4O_2S$	Ber.	C	56.94	H	5.10	N	17.71	
(316.4)	Gef.	C	57.00	H	5.13	N	17.45	(B 8)

IR (KBr): C≡N 2180/cm, Estercarbonyl 1634/cm.

2. 4-Methyl-5-(p-chlorphenyl)-Abkömmling 121

400 mg (2.0 mMol) 9d und 360 mg (2.0 mMol) β.β-Dichlor-α-cyan-acrylsäure-methylester setzte man mit 1.00 ccm (7.2 mMol) Triäthylamin in 10 ccm Acetonitril 2 Stdn. unter Rühren bei 80° um. Nach dreitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde ein Gemisch von farblosen Nadeln und gelben Kristallen abgesaugt. Man versetzte mit 20 ccm Wasser, rührte 30 Min. und saugte dann 218 mg gelbes 121 mit Schmp. 280° (Zers.) ab. Aus der Mutterlauge gewann man durch Einengen im Vakuum und Auswaschen mit Wasser nochmals 88 mg braune Kristalle mit Schmp. 274-278°, zusammen 50%. Eine aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 278-280° (Zers.).

$C_{13}H_{10}ClN_3O_2S$	Ber.	C	50.73	H	3.28	N	13.65	
(307.8)	Gef.	C	50.56	H	3.24	N	13.45	(H 8)

IR (KBr): C≡N 2182/cm, Estercarbonyl 1633/cm.

3. 4-Methyl-5-phenyl-Abkömmling 125

Eine Lösung von 498 mg (3.0 mMol) 9a und 603 mg (3.0 mMol) 122 in 40 ccm Methylenchlorid wurde 5 Stdn. rückfließend erhitzt. Schwefelwasserstoff wurde frei. Nach Konzentrieren im Vakuum digerierte man den Rückstand mit Methanol und saugte 339 mg gelbes Produkt mit Schmp. 300° (Zers.) ab. Aus der Mutterlauge wurden nach weiterem Einengen noch 50 mg braune Kristalle mit Schmp. 302-305° (Zers.) isoliert. Ausbeute: 47 %. Man kristallisierte aus Methylenchlorid/Methanol um: Leuchtend gelbgrüne Kristalle, die bei 305-307° (Zers.) schmolzen.

$C_{13}H_{11}N_3O_2S$	Ber.	C	57.13	H	4.06	N	15.37
(273.3)	Gef.	C	57.50	H	4.26	N	15.26 (C 5)

IR (KBr): C≡N 2190/cm, Estercarbonyl 1630/cm.

4. Umsetzung von N-Thiobenzoyl-N-phenylhydrazin (9f) mit dem 4-Oxo-2-methylen--1.3-dithietan-Abkömmling 122

685 mg (3.0 mMol) 9f und 603 mg (3.0 mMol) 122 erhitzte man in 50 ccm Methylenchlorid 4 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler. Nach Einengen im Vakuum wurde mit Methanol digeriert und dann abgesaugt: 281 mg gelbes Produkt mit Schmp. 205-210° (Zers.) 80 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 208-210° (Zers.) gewann man durch Einengen der Mutterlauge. Eine aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisierte Analysenprobe schmolz bei 208° (Zers.). Die Konstitution der erhaltenen Verbindung ist unbekannt.

Gef. C 49.94 H 2.99 N 10.90 (C 7)

5. Tetrahydro-isochinolino-Abkömmling 126 und Dihydroisochinolin-Abkömmling 127

Eine Lösung von 877 mg (3.0 mMol) 111 und 1.809 g (9.0 mMol) 122 in 50 ccm Methylenchlorid wurde 2 Stdn. unter Rühren rückfließend gekocht. Einengen im Vakuum ergab einen gelbbraunen Schaum, der bald erstarrte: Schmp. 55-90°. Digerieren mit siedendem Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 198-200° (Zers.). Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und mit einer Mischung von Methylenchlorid und Methanol digeriert: Schmp. 198-200° (Zers.), zusammen mit der ersten Fraktion 1.302 g 126 als gelbbraunes Pulver. Aus der Mutterlauge gewann man noch 246 mg braunes Produkt mit Schmp. 175-178° (Zers.). Gesamtausbeute: 90%.

Umlösen erhöhte weder den Schmelzpunkt, noch hellte es den Farbton des Produkts auf. 574 mg (2.0 mMol) Rohprodukt wurden deshalb in 50 ccm Acetonitril 5 Min. mit Aktivkohle aufgekocht. Man saugte ab und extrahierte die Kohle noch mehrmals mit siedendem Acetonitril. Die vereinigten Extrakte wurden konzentriert und mit Äthanol versetzt: 119 mg Dihydro-isochinolino-Abkömmling 127 (37%, bezogen auf den Umsatz an 126), feine, gelbe Kristalle mit Schmp. 311-313° (Zers.).

127 wurde zur Analyse aus Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: Gelbe Kristalle mit Schmp. 314° (Zers.).

$C_{14}H_{11}N_3O_2S$	Ber.	C	58.93	H	3.89
(285.3)	Gef.	C	58.96	H	3.94 (C 6)

IR (KBr): Kein NH, C≡N 2190/cm, Estercarbonyl 1633/cm

Aus der Mutterlauge von 127 isolierte man unverändert 252 mg 126 als gelbe Kristalle mit Schmp. 288-290° (Zers.). Die Identität mit dem Primärprodukt 126 wurde durch IR-Vergleich gesichert. Weiteres Umlösen des so wiedergewonnenen, nunmehr aber kristallinen 126 aus Methylenchlorid/Äthanol, veränderte nicht den Zersetzungsbereich.

$C_{14}H_{13}N_3O_2S$	Ber.	N	14.62	
(287.3)	Gef.	N	14.77	(C 6.2)

IR (KBr): NH 3280/cm, C≡N 2200/cm, Estercarbonyl 1668/cm.

F. Umsetzung mit 2-Alkyl-dithiocarbazinsäure-methylestern

I. Mesoionische 5-Methylmercapto-1.3.4-thiadiazol-2-one

1. 4-Methyl-Abkömmling 131

In eine Lösung von 683 mg (5.0 mMol) 129 in 50 ccm trockenem Chloroform leitete man nach Zusatz von 1.727 g (12.5 mMol) geglühtem Kaliumcarbonat unter Rühren und Eiskühlung eine Stunde lang Phosgen ein. Anschließend wurde 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man saugte die Pottasche noch heiß ab und wusch mit siedendem Chloroform nach. Einengen des Filtrats ergaben 827 mg ("106%") farbloses Kristallpulver mit Schmp. 99-103°. Umkristallisieren aus Essigester lieferte 578 mg farblose, zentimeterlange Nadeln mit Schmp. 102-103° und 52 mg farblose Nadeln mit Schmp. 105-106°.

zusammen 78 % 131. Analysenrein (aus Essigester) schmolz 131 bei 105°.

$C_4H_6N_2OS_2$	Ber.	C	29.61	H	3.73	N	17.27
(162.2)	Gef.	C	29.83	H	3.84	N	16.97 (AI 5)

IR (KBr): CO 1630/cm.

2. 4-Benzyl-Abkömmling 132

Eine Mischung von 1.061 g (5.0 mMol) 130, 1.727 g (12.5 mMol) Pottasche und 50 ccm trockenem Chloroform wurde bei 0°, wie oben unter 1. beschrieben, 3 Stdn. mit Phosgen umgesetzt. Nach Aufbewahren über Nacht wurde 5 Stdn. rückfließend gekocht. Man saugte noch heiß vom anorganischen Material ab, wusch mit siedendem Chloroform und engte im Vakuum ein. Der ölige Rückstand wurde in Methanol aufgenommen; das durch erneutes Einengen im Vakuum erhaltene farblose Kristallpulver aus Essigester umkristallisiert: 650 mg farbloses Produkt mit Schmp. 79-82° und 300 mg mit Schmp. 82-84°, zusammen 86 %. Die Analysenprobe (aus Essigester) schmolz bei 86-87°.

$C_{10}H_{10}N_2OS_2$	Ber.	C	50.40	H	4.23	N	11.75
(238.3)	Gef.	C	50.67	H	4.27	N	11.91 (AI 6)

II. Mesoionische 5-Methylmercapto-1.3.4-thiadiazol-2-thione

1. 4-Methyl-Abkömmling 133

1. Ansatz: Die Lösung von 6.812 g (50.0 mMol) 129 und 100.0 ccm (1.66 mMol) Schwefelkohlenstoff in 100 ccm abs. Acetonitril und 100 ccm abs. Benzol wurde eine Woche am Rückflußkühler gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol, erhielt man 4.022 g gelbes 133 (65%, bezogen auf 129) mit Schmp. 127-128°. Einengen der Mutterlauge ergab 2.079 g farblose Kristalle mit Schmp. 70-72°, die, nach Umkristallisieren aus Methanol, mit Hilfe des IR-Spektrums als geringfügig verunreinigtes Ausgangsmaterial 129 identifiziert wurden.
Nach Umlösen aus Methanol schmolz das Thiadiazolthion 133 bei 130°.

$C_4H_6N_2S_3$	Ber.	C	26.94	H	3.39	N	15.71
(178.3)	Gef.	C	26.99	H	3.40	N	15.94 (AI 3)

IR (KBr): semicyclisches CS 1350/cm.

2. Ansatz: 6.483 g (47.5 mMol) 129, 100.0 ccm (1.66 Mol) Kohlendisulfid, 100 ccm abs. Acetonitril, 100 ccm abs. Benzol, 14 Tage Kochen am Rückflußkühler. Man engte im Vakuum ein und digerierte mit Methanol: 5.948 g gelbes 133 mit Schmp. 121-123°. Aus der Mutterlauge wurden 993 mg gelbes 129 mit Schmp. 76-83°, sowie 186 mg mit Schmp. 76-80° zurückgewonnen. Ausbeute: 86% 133 (bezogen auf umgesetztes 129).

Die Umsetzung von 133 mit Methyljodid zum 3-Methyl-5-methylmercapto-1.3.4-thiadiazolin-2-thion wird auf S. 91 beschrieben.

2. 4-Benzyl-Abkömmling 134

a) Aus 2-Benzyl-dithiocarbazinsäure-methylester (130) und Thiophosgen

Zu 1.061 g (5.0 mMol) 130 und 1.727 g (12.5 mMol) geglühter Pottasche in 120 ccm trockenem Chloroform tropfte man unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 0.57 ccm (7.5 mMol) Thiophosgen in 10 ccm Chloroform. Über Nacht erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Die gelbe Lösung wurde kurz aufgekocht, dann noch heiß abgesaugt und mit heißem Chloroform nachgewaschen. Nach Einengen im Vakuum kamen mit Methanol 374 mg (30%) gelbes Produkt mit Schmp. 137° (Sint. 127°). Umlösen aus Methanol ergab 139 mg 134 als gelbe Kristalle mit Schmp. 136-139° und 34 mg blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 104-106°. Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz bei 144-146°.

$C_{10}H_{10}N_2S_3$	Ber.	C	47.21	H	3.96	N	11.01
(254.4)	Gef.	C	47.36	H	4.25	N	10.96 (AI 10)

IR (KBr): semicyclisches CS 1369/cm

b) Umsetzungsversuch: 2-Benzyl-dithiocarbazinsäure-methylester (130) und CS_2

Man kochte eine Lösung von 1.061 g (5.0 mMol) 130 in 20.0 ccm (332 mMol) Schwefelkohlenstoff, 10 ccm abs. Benzol und 10 ccm abs. Acetonitril 5 Tage am Rückflußkühler. Nach Aufbewahren über Nacht wurde im Vakuum eingeengt: 900 mg gelbe Kristalle mit Schmp. 83-86°, die nach Umlösen aus Methanol bei 89-90° schmolzen. Die Identität mit dem Ausgangsmaterial 130 wurde durch Mischprobe gesichert.

III. 3-Methyl-1.3.4-thiadiazolin-2-thione

1. 5-Methylmercapto-Abkömmling 135

a) Aus dem mesoionischen Thiadiazolthion 133

Man rührte eine Suspension von 1.783 g (10.0 mMol) 133 in 50 ccm Acetonitril mit 1.25 ccm (20.0 mMol) Methyljodid 24 Stdn. bei Raumtemperatur, wobei 133 allmählich in Lösung ging. Eine geringe Trübung (nicht weiter untersucht) wurde abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 2.345 g farblose Kristalle mit Schmp. 88-91°, die, aus Isopropanol umgelöst, 1.330 g farbloses 135 mit Schmp. 82-84° ergaben. Aus der Mutterlauge wurden 235 mg mit Schmp. 76-80° isoliert, zusammen 88% 135. Analysenrein (Isopropanol) schmolz 135 bei 83-85°.

$C_4H_6N_2S_3$	Ber.	C	26.94	H	3.39	N	15.71
(178.3)	Gef.	C	27.02	H	3.40	N	15.42

b) Darstellung nach ZIEGELE [45]

2.306 g (50.0 mMol) Methylhydrazin wurden in 50 ccm Äthanol gelöst. Unter Eiskühlung wurden 12.0 ccm (15.20 g, 200 mMol) Schwefelkohlenstoff durch den Kühler zugegeben. Anschließend kochte man 3.75 Stdn. am Rückflußkühler. Man engte im Vakuum auf ein Drittel des Volumens ein, fügte erst eine Lösung von 2.805 g (50.0 mMol) Kaliumhydroxid in 50 ccm Äthanol zu, dann 4.70 ccm (10.65 g, 75.0 mMol) Methyljodid. Durch Kühlen mit einem Wasserbad wurde die Reaktionswärme abgeführt. Man bewahrte das Reaktionsgemisch 2 Tage bei Raumtemperatur auf. Durch Absaugen und Einengen des Filtrates gewann man blaßgelbe Kristalle, die mit Wasser gewaschen wurden: 1.935 g 135 als farblose Kristalle mit Schmp. 84-85°, 1.708 g in Form gelber Kristalle mit Schmp. 82-84° und 373 mg 135, gelbe Kristalle, die bei 78° (Sint. 71°) schmolzen, zusammen 45%.

2. 5-Benzoylamino-Abkömmling 138

a) Aus Methyl-dithiocarbazinsäure-methylester (129) und Benzoylsenföl

Eine Lösung von 682 mg (5.0 mMol) 129 und 816 mg (5.0 mMol) Benzoylsenföl in 30 ccm Acetonitril wurde 20 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. 636 mg 1-Methyl-4-benzoyl-1-(methylthio-thiocarbonyl)-thiosemicarbazid (137) als farblose

Kristalle vom Schmelzbereich 197-240° (Cyclisierung zu 138) wurden abgesaugt. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich die Substanz bei 140°, um dann wieder zu erstarren und erneut bei 225-235° zu schmelzen. Einengen des Filtrates ergab neben 15 mg farblosen, kugelfärmigen Aggregaten (138!) vom Schmp. 249°, die manuell ausgelesen wurden, 466 mg 137 als farblose, derbe Kristalle mit Schmp. 230-240°, die bei raschem Aufheizen ein ähnliches Schmelzverhalten wie die erste Fraktion zeigten. Ausbeute an 137 = 74%.

IR (KBr): NH 3300/cm, CO 1677/cm. Ein Umkristallisieren zur Analyse verbot sich, da dabei, wie unten geschildert, Cyclisierung zu 138 eintrat.

Weiteres Einengen des Filtrates von 137 lieferte nach Zusatz von Äthanol 156 mg 138 in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 232-240°, zusammen mit der oben erwähnten Fraktion 14%. Analysenrein (aus Methanol) schmolz 138 bei 250°.

$C_{10}H_9N_3OS_2$	Ber.	C	47.79	H	3.61	N	16.73
(251.3)	Gef.	C	47.86	H	3.78	N	16.73 (AI 19)

IR (KBr): NH 3153/cm, CO 1664/cm.

466 mg (1.55 mMol) 137 wurden aus Methanol umkristallisiert, wobei sich Mercaptan entwickelte: 319 mg (82%) farbloses 138 mit Schmp. 248-250°. Man identifizierte durch IR-Vergleich.

b) Aus Methyl-dithiocarbazinsäure-methylester (129) und Benzoylisocyanid-dichlorid (35b)

681 mg (5.0 mMol) 129 in 30 ccm Acetonitril wurden mit 1.010 g (5.0 mMol) Benzoylisocyanid-dichlorid 7.5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht saugte man 1.120 g 138 als farblose Kristalle mit Schmp. 250-251° ab. Einengen der Mutterlauge lieferte weitere 94 mg, Schmp. 249-251°, zusammen 97%. Die IR-Spektren der nach a) und b) erhaltenen Präparate waren identisch.

3. 5-Anilino-Abkömmling 141

Man kochte eine Lösung von 682 mg (5.0 mMol) 129 und 0.60 ccm (5.0 mMol) Phenylsenföl in 40 ccm Acetonitril 7 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Einengen im Vakuum kamen mit Methanol 706 mg 141 (63%), blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 175-178°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert: Farblose Schuppen, Schmp. 185°.

$C_9H_9N_3S_2$	Ber.	C	48.40	H	4.06	N	18.82
(223.3)	Gef.	C	48.51	H	4.00	N	18.60

Mol.-Gew. (osmometrisch in Aceton): 229.

Aus der Mutterlauge von 141 wurden 85 mg farblose Kristalle mit Schmp. 250-251° isoliert, die nicht weiter untersucht wurden.

IV. Mesoionisches 4-Methyl-5-methylmercapto-2-(cyano-methoxycarbonyl)--1.3.4-thiadiazol (143)

Die Lösung von 681 mg (5.0 mMol) 129, 900 mg (5.0 mMol) β.β-Dichlor-α-cyan-acrylsäure-methylester und 2.00 ccm (14.5 mMol) Triäthylamin in 40 ccm Acetonitril erhitzte man 20 Min. auf 80°. Nach dem Erkalten wurden 535 mg farblose Kristalle vom Schmp. 230-235° abgesaugt. Man engte das Filtrat im Vakuum ein und wusch den Rückstand mit Methanol: 243 mg farbloses 143 mit Schmp. 246-247° (Zers.). Umkristallisieren der ersten Fraktion aus Methylenchlorid/Methanol erhöhte den Schmp. auf 250-251° (Zers.) (112 mg), zusammen mit der zweiten Fraktion 29% 143. Analysenrein (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz 143 bei 250° (Zers.).

$C_8H_9N_3O_2S_2$	Ber.	C	39.49	H	3.73	N	17.27	
(243.3)	Gef.	C	39.97	H	3.88	N	17.31	(AI 16)

IR (KBr): C≡N 2187/cm, Estercarbonyl 1636/cm.

G. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-thione

1. 4-Methyl-5-(p-dimethylamino-phenyl)-Abkömmling 144

Eine Lösung von 1.046 g (5.0 mMol) 9c in 15 ccm (250 mMol) CS_2 wurde 18 Stdn. rückfließend gekocht. Man saugte 1.252 g 144 (100%) als gelbe Kristalle ab, die nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol bei 217-219° schmolzen.

$C_{11}H_{13}N_3S_2$	Ber.	C	52.55	H	5.21	N	16.72	
(251.4)	Gef.	C	52.53	H	5.11	N	16.67	(B 3)

IR (KBr): semicyclisches CS 1346/cm

2. 4-Methyl-5-(p-chlorphenyl)-Abkömmling 145

Man kochte eine Lösung von 2.007 g (10.0 mMol) 9d in 15 ccm (250 mMol) Schwefelkohlenstoff 18 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler. 1.857 g 145 (76%), gelbe Kristalle mit Schmp. 191.5-193° wurden abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Aus der Mutterlauge isolierte man 333 mg (14%) mit Schmp. 150° (Sint. 130°). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz 145 bei 195.5-196.5°.

$C_9H_7ClN_2S_2$	Ber.	C	44.52	H	2.90	N	11.54
(242.7)	Gef.	C	44.88	H	2.81	N	11.26 (H 3)

IR (KBr): semicyclisches CS 1345/cm.

H. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-one

1. 4-Methyl-5-(p-dimethylamino-phenyl)-Abkömmling 146

In eine Lösung von 1.046 g (5.0 mMol) 9c in 50 ccm trockenem Chloroform leitete man nach Zusatz von 1.727 g (12.5 mMol) geglühter Pottasche unter Rühren und Eiskühlung 2 Stdn. lang Phosgen ein. Nach Aufbewahren über Nacht wurde 2 Stdn. rückfließend gekocht, das Kaliumcarbonat noch heiß abgesaugt. Nach Einengen im Vakuum und Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol erhielt man 1.146 g 146 (97%) mit Schmp. 222-229°. Analysenrein (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz 146 bei 230-233°.

$C_{11}H_{13}N_3OS$	Ber.	C	56.15	H	5.57	N	17.86
(235.3)	Gef.	C	55.98	H	5.35	N	17.43 (B 5)

IR (KBr): CO 1642/cm

2. 4.5-Dimethyl-Abkömmling 148; Syntheseversuche

a) Aus Thioacetyl-methylhydrazin (9e) und Phosgen

In eine Lösung bzw. Suspension von 521 mg (5.0 mMol) 9e und 2.070 g (15.0 mMol) Pottasche in 50 ccm trockenem Chloroform leitete man unter Eiskühlung und Rühren eine Stunde Phosgen ein. Man bewahrte das Reaktionsgemisch 4 Tage bei Raumtemperatur auf und kochte dann 4 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler. Nach weiteren 3 Tagen bei Raumtemperatur wurde das anorganische Material abgesaugt und mit

siedendem Methylenchlorid gewaschen. Einengen des Filtrates im Vakuum ergab nur ein Tröpfchen stechend riechendes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

b) Aus N-Thioacetyl-N-methylhydrazin (9e) und Chlorameisensäure-methylester

Zur Lösung von 522 mg (5.0 mMol) 9e und 1.50 ccm (1.100 g, 10.9 mMol) Triäthylamin in 5 ccm abs. Acetonitril fügte man einer Lösung von 0.58 ccm (704 mg, 7.5 mMol) Chlorameisensäure-methylester in 2.0 ccm abs. Acetonitril. Die Lösung schäumte auf. Unter Kühlung mit einem Wasserbad wurde der Rest Chlorameisensäure-methylester in Acetonitril langsam zugetropft. Man rührte noch 2 Stdn. unter Kühlung und bewahrte über Nacht bei Raumtemperatur auf. Nach Absaugen vom Triäthylammoniumchlorid engte man das Filtrat ein. Der ölige Rückstand wurde mit Äther durchgeschüttelt; die ätherische Phase wurde verworfen. Auf Zusatz von Wasser schied das Öltröpfchen wenige farblose Kristalle aus, die nicht einmal für eine Schmelzpunktbestimmung ausreichten.

3. Umsetzung von Thioformyl-methylhydrazin (9b) mit Chlorameisensäure-methylester

Zu 676 mg (7.5 mMol) 9b und 1.70 ccm (1.242 g, 12.3 mMol) Triäthylamin in 10 ccm abs. Acetonitril wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 0.92 ccm (1.132 g, 12.0 mMol) Chlorameisensäure-methylester in 3 ccm abs. Acetonitril zugefügt. Man rührte noch 30 Min. unter Eiskühlung, versetzte mit wenig Wasser (~10 ccm) und bewahrte das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur auf. Überschüssiges Triäthylamin wurde mit Äther extrahiert. Durch Einengen im Vakuum erhielt man wenig Öl, das nicht kristallisierte.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-phenylimine sind nicht stabil, sondern erleiden eine sehr rasche Umlagerung zu mesoionischen 4-Phenyl-1.2.4-triazol-3-thionen.

2. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-acyl- oder -arylsulfonyl-imine stellen dagegen stabile Verbindungen dar.

3. Derartige stabile Thiadiazolimine sind zugänglich durch Reaktion von Acyl- oder Arylsulfonyl-isothiocyanaten mit
   a) 2-substituierten Hydraziden und Thermolyse der primär entstehenden 1-Acyl-thiosemicarbazide;
   b) 2-substituierten Thiohydraziden und
   c) N^2.N^3-substituierten Amidrazonen.

4. 2-substituierte Thiohydrazide reagieren mit Acyl- oder Arylsulfonyl-isocyanid-dichloriden zu den entsprechenden 2-Amino-1.3.4-thiadiazoliumsalzen, die sich leicht zu Thiadiazoliminen deprotonieren lassen.

5. Die 1.3-Dipolare Cycloaddition ermöglicht ebenfalls die Synthese mesoionischer Acyl- oder Arylsulfonylimino-1.3.4-thiadiazole.

6. 2-p-Nitrophenylamino-1.3.4-thiadiazoliumsalze, durch Reaktion der Thiohydrazide mit p-Nitrophenyl-isocyaniddichlorid erhalten, werden zu mesoionischen Thiadiazol-iminen deprotoniert, die beim Erwärmen in Lösung allmählich in die isomeren mesoionischen 4-p-Nitrophenyl-1.2.4-triazol-3-thione übergehen.

7. 2-Alkyl-dithiocarbazinsäureester verhalten sich bei vielen Reaktionen wie substituierte Thiohydrazide und können zur Gewinnung mesoionischer Heterocyclen dienen. Häufig kommt es allerdings unter Eliminierung eines Thiols zur Bildung nicht-mesoionischer 1.3.4-Thiadiazol-Abkömmlinge.

8. Dargestellt wurden neue Vertreter der mesoionischen 1.2.4-Triazol-3-imine, 2-Methylen-1.3.4-thiadiazole, 1.3.4-Thiadiazol-2-one und 1.3.4-Thiadiazol-2-thione.

LITERATUR-VERZEICHNIS

1 J.C. EARL und A.W. MACKNEY, J.Chem.Soc. 1935, 899.

2 R.A. EADE und J.C. EARL, J.Chem.Soc. 1946, 591.

3 W. BAKER und W.D. OLLIS, Nature 158, 703 (1946).

4 W. BAKER, W.D. OLLIS und V.D. POOLE, J.Chem.Soc. 1949, 307.

5 J.C. SIMPSON, J.Chem.Soc. 1949, 94.

6 M. OHTA und H. KATO in J.P. SNYDER: Nonbenzenoid Aromatics, Academic Press, New York - London, 1969, S. 117.

7 M. BUSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2635 (1895).

8 M. BUSCH, J.prakt.Chemie [2] 60, 25, 217 (1899).

9 M. BUSCH, J.prakt.Chemie [2] 67, 201 (1903).

10 A. SCHÖNBERG, J.Chem.Soc. 1938, 824.

11 W. BAKER, W.D. OLLIS, A. PHILIPPS und T. STRAWFORD J.Chem.Soc. 1951, 289.

12 R. GRASHEY, M. BAUMANN und W.D. LUBOS, Tetrahedron Letters, 1968, 5881.

13 L.B. KIER und M.K. SCOTT, J.Heterocyclic Chem. 5, 277 (1968).

14 K.T. POTTS und C. SAPINO, Chem.Communications 1968, 672.

15 A.Y. LAZARIS, Zh.Org.Khim. 3, 1902 (1967). C.A. 68, 12910 p (1968).

16 R. GRASHEY, M. BAUMANN und W.D. LUBOS, Tetrahedron Letters 1968, 5877.

17 K.A. JENSEN und A. FRIEDINGER, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 20, 1 (1943); C. 1944, I, 416; C.A. 39, 2068 (1945).

18 G.W. EVANS und B. MILLIGAN, Austral.J.Chem. 20, 1779 (1967).

19 M. OHTA, H. KATO und T. KANEKO, Bull.Chem.Soc. Japan 40, 579 (1969).

20 G.F. DUFFIN, J.D. KENDALL und H.R.J. WADDINGTON, J.Chem.Soc. 1959, 3799.

21 K.T. POTTS, S.K. ROY und D.P. JONES, J.Org.Chem. 32, 2245 (1967).

22 Diplomarbeit W.D. LUBOS, Universität München 1967.

23 M. BUSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 856 (1905).

24 R. GRASHEY und M. BAUMANN, Angew.Chem. 81, 115 (1969).

25 R. GRASHEY, M. BAUMANN und R. HAMPRECHT, Tetrahedron Letters 1970, 5083.

26 M. BUSCH und H. RIDDER, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 849 (1897).
M. BUSCH, J.prakt.Chem. [2] 124, 301 (1930).

27 E. FROMM und A. TRNKA, Liebigs Ann.Chem. 442, 150 (1925).

28 R. GRASHEY und M. BAUMANN, unveröffentlichte Versuche.

29 A.R. McCARTHY, W.D. OLLIS und C.A. RAMSDEN, Chem.Communications 1968, 499.

30 R. GRASHEY, N. KERAMARIS und M. BAUMANN, Tetrahedron Letters 1970, 5087.

31 H. KATO und M. OTHA, Bull.Chem.Soc. Japan 39, 1253 (1966).

32 R. MAYER und H. BERTOLD, Z.Chem. 3, 310 (1963).

33 A.Y. LAZARIS und A.N. EGOROCHKIN, Zh. Org.Khim 1970, 2342; C.A. 74, 42317s (1971).

34 J.C. JOCHIMS und A. SEELIGER, Angew.Chem. 79, 151 (1967).

35 D.G. NEILSON, R. ROGER, J.W.M. HEATLIE und L.R. NEWLANDS, Chem. Reviews 70, 151 (1970).

36 R. HUISGEN, R. GRASHEY, H. KNUPFER, R. KUNZ und M. SEIDEL, Chem.Ber. 97, 1085 (1964).

37 G.J. DURANT, J.Chem.Soc. 1967 C, 92.

38 R. GRASHEY, Habilitationsschrift, Universität München 1965.

39 R. GRASHEY und M. BAUMANN, Tetrahedron Letters 1969, 2177.

40 R. HUISGEN, R. GRASHEY, M. SEIDL, H. KNUPFER und R. SCHMIDT, Liebigs Ann.Chem. 658, 169.

41 Dissertation H. GOTTHARDT, Universität München 1963.

42 H. KATO, S. SATO und M. OHTA, Tetrahedron Letters 1967, 4261.

43 K. DICKORE und R. WEGLER, Angew.Chem. 78, 1023 (1966).

44 R. HUISGEN, Angew.Chem. 75, 742 (1963).

45 E. ZIEGELE, J.prakt.Chem. [2] 60, 51 (1899).

46 G. OTTMANN, H. HOBERECHT und H. HOOKS jr., Angew.Chem. 79, 1063 (1967).

47 R.N. HURD und G. Dela MATER, Chem.Rev. 61, 45 (1961).

48 R. GRASHEY und Ch. KNORRN, unveröffentliche Versuche.

49 Diplomarbeit N. KERAMARIS, Universität München 1969.

50 M. HASHIMOTO und M. OHTA, Bull.Chem.Soc. Japan 34, 668 (1961); C.A. 56, 11580 i (1962).

51 R. BEHREND und W. REINSBERG, Liebigs Ann.Chem. 377, 189 (1910).

52 F. BECKE und H. HAGEN, Chemiker Ztg. Chem.Apparatur 93, 474 (1969), DBP 1274 121 (1969) BASF (F. BECKE, H. HAGEN).

53 A. KJAER, Acta Chem.Scand. 4, 1347 (1950).

54 K.A. JENSEN, H.R. BACCARO, O. BUCHARDT, G.E. OLSEN, C. PEDERSEN und J. TOFT, Acta Chem.Scand. 15, 1109 (1961).

55 E. LIEBER, C.N.R. RAO und R.C. ORLOWSKI, Canad.J.Chem. 41, 926 (1963).

56 W.C. DAVIES und F.G. MANN, J.Chem.Soc. 1944, 276.

57 K.A. JENSEN und C. PEDERSEN, Acta Chem.Scand. 15, 1087 (1961).

58 W.F. RUSSEL, J.Chem.Soc. 97, 953 (1910);

W.F. RUSSEL, Proc.Chem.Soc. 26, 89 (1910).

59 C.S. MARVEL, P. De RADZITSKY und J.J. BRADER, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5997 (1955).

60 E. WERTHEIM, J.Amer.Soc. 48, 826 (1926).

61 J. SANDSTRÖM, Arkiv Kemi 9, 255 (1956); C.A. 50, 15 516 e (1956).

62 B. FORSGREN und J. SANDSTRÖM, Acta Chem.Scand. 14, 789 (1960).

63 M. BUSCH und R. FREY, Ber.dtsch.Ges. 36, 1362 (1903).

64 O. WALLACH, Liebigs Ann.Chem. 214, 193 (1882).

65 R. GRASHEY und N. KERAMARIS, unveröffentlichte Versuche.

66 R. GOMPPER und R. KUNZ, Chem.Ber. 99, 2900 (1966).

67 T.B. JOHNSON und L.H. CHERNOFF, J.Amer.Soc. 34, 164 (1912).

68 P.J. MONTAGNE, Rec.Trav.Chim., 42, 499 (1923).

69 E. KÜHLE, Angew.Chem. 74, 863 (1962).

70 R. GOMPPER und W. HÄGELE, Chem.Ber. 99, 2885 (1966).

71 J.C. AMBELANG und T.B. JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc. 61, 632 (1939).

72 A. TAKAMIZAWA, K. HIRAI und K. MATSUI, Bull.Chem.Soc. Japan 36, 1214 (1963).

73 G.M. DYSON, H.J. GEORGE und R.F. HUNTER, J.Chem.Soc. 1927, 439.

74 J. GOERDELER und D. WEBER, Chem.Ber. 101, 3475 (1968).

75 G.M. DYSON und H.J. GEORGE, J.Chem.Soc. 125, 1702 (1924).

76 K.A. JENSEN und L. HENRIKSON, Acta Chem.Scand. 22, 1107 (1968).

77 R. ROTTER, Mh.Chem. 47, 353 (1926).

78 G.C. ROBINSON, US Pat. 3.200.087 (1962; C.A. 63, 13442 d (1965);
H.Z. LECHER, R.P. PARKER und R.S. LONG; U.S. Pat. 2.479.498 (1949); C.A. 44, 4027 (1950).

79 A.W. TITHERLEY und E. WORRAL, J.Chem.Soc. 97, 839 (1910).

80 A.W. TITHERLEY, J.Chem.Soc. 85, 1673 (1904); F. KRAFFT, Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 389 (1890).

81 J. SANDSTRÖM und I. WENNERBECK, Acta Chem.Scand. 20, 57 (1966).

82 M. BUSCH und G. MEHRTENS, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 4049 (1905).

LEBENSLAUF

Name:	Helmut Walter Rainer Hamprecht
Geburtsdatum:	1. Februar 1944
Geburtsort:	Dresden
Eltern:	Dr. Ing. G. Hamprecht, Chemiker
	Elisabeth Hamprecht, geb. Milberg
Ehefrau:	Helga Hamprecht, geb. Mack (seit 1.8.1970)
Schulbildung:	1950-1954 Volksschule in Ludwigshafen/Rhein und Limburgerhof
	1954-1963 Staatl. Alt- und Neusprachl. Gymnasium, Ludwigshafen/Rhein
Berufsausbildung:	SS 1963 - SS 1971 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilian-Universität München
	Oktober 1965 Diplom-Vorprüfung
	April 1968 Diplom-Hauptprüfung
	Mai 1968 - Mai 1969 Diplomarbeit bei Priv.Doz. Dr. R. Grashey
	Juni 1969 - Oktober 1970 Doktorarbeit bei Priv.Doz. Dr. R. Grashey
Assistententätigkeit:	Chemisches Praktikum für Medizinstudenten
	Gattermann-Praktikum
	1.9.1968 - 31.5.1969 als Stud. Hilfskraft
	1.6.1969 - 30.4.1970 als Wiss. Hilfskraft, seit
	1.5.1970 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wiss. Assistenten.